

Lúcio Flávio dos Santos Rosa

**SEÇÕES DE CHOQUE DE FOTOABSORÇÃO E
ESPECTROMETRIA DE MASSAS PARA A MOLÉCULA DE
TRIMETIL FOSFATO NA REGIÃO DE ENERGIA DO
ULTRAVIOLETA DE VÁCUO**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Física na área de
concentração em Física Atômica e
Molecular

Orientador: Prof. Dr. Manoel Gustavo
Petrucelli Homem

Florianópolis
2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

R788s Rosa, Lúcio Flávio dos Santos

Seções de choque de fotoabsorção e espectrometria de massas para a molécula de trimetil fosfato na região de energia do ultravioleta de vácuo [dissertação] / Lúcio Flávio dos Santos Rosa; orientador, Manoel Gustavo Petrucelli Homem. –

Florianópolis, SC, 2012.

103 p.: il., graf., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Seção de choque. 3. Fotoionização. 4. Dissociação. 5. Íons. 6. Espectrometria de massa. I. Homem, Manoel Gustavo Petrucelli. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

**Seções de choque de fotoabsorção e espectrometria de
massas para a molécula de trimetil fosfato na região de
energia do ultravioleta de vácuo**

Lucio Flavio dos Santos Rosa

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE
EM FÍSICA**, na área de concentração de **Física Atômica e Molecular** e aprovada
em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



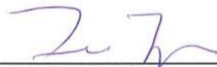
Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
(UFSC - Orientador)



Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
(UFSC - Presidente)



Profª Drª Ione Iga
(DQ/UFSCar)



Prof. Dr. Reinaldo Luiz Cavassó Filho
(CCNH/UFABC)



Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
(FSC/UFSC)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer minha família pelo carinho e apoio durante todo período de estudos.

Também ao meu orientador Manoel Gustavo Petrucelli Homem pela atenção durante os dois anos de trabalho e pelas discussões acerca do trabalho que me tornaram um cientista mais crítico.

Aos amigos Robson, Marcelo e Diego pelo companheirismo durante esse período de convivência.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. Lee Mu Tao e Profa. Dra. Ione Iga pela colaboração.

Ao Prof. Dr. Lúcio Farenzena pela colaboração.

Aos companheiros de laboratório Marcelo e Alisson.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de estudos (processo 135626).

Ao CNPEM pelo auxílio concedido durante os períodos de medida (processos D05A – TGM 9353 e 10071).

E por ultimo, ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina por todo apoio dado ao projeto, em especial ao chefe de expediente Antônio Marcos Machado por sempre nos atender da melhor forma possível.

RESUMO

Apresentamos um estudo experimental sobre o processo de fotoabsorção em moléculas de trimetil fosfato (TMP) na região de energia do ultravioleta de vácuo. Foram determinadas as seções de choque de fotoabsorção e o rendimento de ionização na faixa de energia entre 12,0 e 21,45 eV. As medidas foram realizadas usando uma dupla câmara de ionização. A partir dessas medidas foi possível obter dados absolutos para a seção de choque de fotoionização e de decaimento neutro. Também foram estudados os canais de ionização dissociativa para algumas energias selecionadas utilizando espectrometria de massas por tempo de voo. Os produtos iônicos detectados foram $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$, $\text{CH}_3\text{O}_4\text{P}^+$, $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$, $\text{CH}_4\text{O}_3\text{P}^+$, $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$, $\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$ e CH_3^+ . Através da razão entre as áreas dos picos presentes nos espectros de massa e usando os dados obtidos para a fotoionização foi possível determinar em escala absoluta a seção de choque de formação dos cátions observados. Foi observada a presença de dois estados metaestáveis associados aos íons $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ e $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$. Para investigar as propriedades destes estados, foi proposto um modelo simplificado para fazer o ajuste dos picos presentes nos espectros de massa referentes a esses fragmentos. Com isso foi possível obter uma estimativa para a vida média, além de quantificar em escala absoluta a formação desses estados. As vidas médias estimadas para os íons $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ e $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ foram (152 ± 6) ns e (248 ± 30) ns, respectivamente.

Palavras-chave: Seções de choque, fotoabsorção, fotoionização, dissociação iônica, íons metaestáveis, espectrometria de massas, tempo-de-voo, trimetil fosfato.

ABSTRACT

In this work we report an experimental study on the photoabsorption of trimethyl phosphate (TMP) molecules in the vacuum-ultraviolet energy range. Absolute photoabsorption cross sections and photoionization yields are measured and reported in the (12–21.45) eV energy range. The photoionization and neutral-decay cross sections in absolute scale are also derived and reported. The measurements were performed using a double-ion-chamber technique. In addition, the ionic dissociation in the same energy range has been studied by time-of-flight mass spectrometry. The detected product cations are $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$, $\text{CH}_3\text{O}_4\text{P}^+$, $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$, $\text{CH}_4\text{O}_3\text{P}^+$, $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$, $\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$ and CH_3^+ . The observed ionic branching ratios are converted in absolute scale by using the measured photoionization cross sections. The presence of two ionic metastable states corresponding to the $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ and $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ fragments are reported. To get information about these states has been proposed a model to fit the peaks in the mass spectra. With this procedure was possible to find the mean life time and to obtain, in absolute scale, the cross section of these metastable states. The metastable ion mean live were estimated in (152 ± 6) ns and (248 ± 30) ns to the $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ and $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ ions, respectively.

Keywords: Cross sections, fotoabsorption, fotoionization, ionic dissociation, mass spectroscopy, time-of-flight.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Possíveis canais e taxas de decaimento após a absorção de um fóton na região de energia acima do primeiro potencial de ionização (região II). (1) Processo de fotoabsorção; (2) molécula em um estado superexcitado; (3) autoionização; (5) fluorescência; (6) dissociação neutra acompanhada de fluorescência; (7) ionização direta; (4) - (8) ionização dissociativa.	17
Figura 2: Valores típicos da força de oscilador óptico em função da energia do fóton (linha tracejada). Também são representados o fluxo típico de radiação síncrotron produzido por dipolos (linha contínua) e as principais linhas espectrais de alguns elementos químicos. O primeiro potencial de ionização está indicado por I_p . Figura adaptada da Ref. [3].	20
Figura 3: Comparação entre as estruturas do grupo fosfato presente no DNA (esquerda) com o TMP (direita).	23
Figura 4: Representação esquemática da linha de luz D0-5A TGM do LNLS.	27
Figura 5: Esquema de uma câmara de absorção usualmente usada para medidas de fotoabsorção.	29
Figura 6: Esquema da dupla câmara de ionização utilizada neste trabalho (adaptado da Ref. [21]).	31
Figura 7: Esquema simplificado de um espectrômetro por tempo de voo.	34
Figura 8: Esquema do espectrômetro de tempo de voo do tipo Wiley & McLaren (adaptado da Ref. [23]).	36
Figura 9: Esquema do espectrômetro de tempo de voo utilizado neste trabalho.	38
Figura 10: Representação esquemática da câmara de fotoabsorção.	41
Figura 11: Fotografia mostrando a montagem experimental contendo a câmara de absorção utilizada. (1) linha de admissão de amostras; (2) MKS-Baratron; (3) passante para contatos elétricos; (4) localização da dupla câmara de ionização; (5) bellows de alinhamento; (6) válvula de isolamento do tipo gaveta; (7) câmara de vácuo do espectrômetro de massas.	41
Figura 12: Fotografia mostrando a câmara de vácuo e instalações do espectrômetro de massas por tempo de voo.	42

Figura 13: Detalhes dos sistemas de admissão de amostras utilizados. (1) válvula agulha de ajuste fino, (2) porta-amostra (ampola de vidro), (3) válvula para fazer a limpeza da amostra, (4) fotodiodo, (5) controle para posicionar a agulha injetora de amostras do TOF, (6) válvula de segurança.	43
Figura 14: Representação esquemática do mecanismo de injeção de amostras na câmara de fotoabsorção.	43
Figura 15: Verificação experimental da lei de Lambert-Beer.	44
Figura 16: Comparativo entre o valor de corrente simulada (linha vermelha) e os dados experimentais (pontos pretos). (a) i_1 , (b) i_2	46
Figura 17: Determinação da região de saturação na detecção de íons pelas placas coletoras em função da tensão de repulsão. (a) pontos pretos: corrente i_1 , (b) pontos vermelhos: corrente i_2 . As medidas foram feitas utilizando Xe e um feixe de fótons com 21 eV.	47
Figura 18: Seção de choque de fotoabsorção para o argônio. Linha vermelha, dados atuais; linha preta, dados de Chan et al. [27]; pontos vermelhos, dados de Samson et al. [15].	48
Figura 19: Ajuste dos tempos de voo dos íons Ar^+ , O_2^+ , N_2^+ e TMP^+ utilizando a Eq. 2.24.	50
Figura 20: Seção de choque de fotoabsorção e rendimento de ionização para a molécula de TMP na faixa de energias entre 12 e 21,45 eV.	52
Figura 21: Seção de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro para a molécula de TMP na faixa de energias entre 13,4 e 21,45 eV.	54
Figura 22: Ilustração do fenômeno observado na análise dos espectros.	54
Figura 23: Comparação da seção de choque de ionização com o espectro de fotoelétrons [9].	55
Figura 24: Comparação entre curvas de seção de choque de ionização (curva azul), eficiência de ionização (curva vermelha) e a curva integrada do espectro de fotoelétrons (curva preta) extraída da Ref. [9] para a molécula de TMP.	55
Figura 25: Espectros de massa por tempo de voo obtidos para as energias (a) 12,35 eV; (b) 12,8 eV; (c) 13,4 eV; (d) 14,3 eV; (e) 15,0 eV e (f) 16,4eV; Assinalamento: (A) $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$; (B) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$; (C) $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$; (D) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{P}^+$; (E) $\text{CH}_4\text{O}_3\text{P}^+$; (F) $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$; (G) $\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$	59
Figura 26: Espectros de massa por tempo de voo obtidos para as energias (g) 18,0 eV; (h) 20,0 eV e (i) 21,35eV; Assinalamento: (A) $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$;	

(B) $C_3H_8O_4P^+$; (C) $C_2H_7O_3P^+$; (D) $C_2H_6O_3P^+$; (E) $CH_4O_3P^+$; (F) $CH_5O_2P^+$; (G) $CH_4O_2P^+$; (H) CH_3^+	60
Figura 27: Comparativo entre espectro de massas obtido a 21,35 eV antes de depois do tratamento de dados.....	60
Figura 28: Ajuste de funções gaussianas para o tratamento dos dados referentes aos íons $C_3H_8O_4P^+$ (139 u) e $C_3H_9O_4P^+$ (140 u).	62
Figura 29: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $C_2H_7O_3P^+$ utilizando o modelo proposto. (a) 12,35 eV; (b) 12,8 eV; (c) 13,4 eV; (d) 14,3 eV.	66
Figura 30: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $C_2H_7O_3P^+$ utilizando o modelo proposto. (e) 15,0 eV, (f) 16,4 eV; (g) 17,0 eV; (h) 18,0 eV.	67
Figura 31: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $C_2H_7O_3P^+$ utilizando o modelo proposto. (i) 19,0 eV; (j) 20,0 eV; (k) 21,35 eV.	68
Figura 32: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $CH_5O_2P^+$ utilizando o modelo proposto. (a) 14,3 eV; (b) 15,0 eV; (c) 16,4 eV; (d) 17,0 eV.	69
Figura 33: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $CH_5O_2P^+$ utilizando o modelo proposto. (e) 18 eV; (f) 19,0 eV; (g) 20,0 eV e (h) 21,35 eV.	70
Figura 34: Tempo de vida média do íon metaestável $C_3H_9O_4P^+$ (140 u)....	72
Figura 35: Tempo de vida média do íon metaestável $C_2H_7O_3P^+$ (110 u).....	73
Figura 36: Separação do íon de massa 110 u proveniente do metaestável de massa 140 u do íon estável de massa 110 u, para as energias (a) 12,8 eV; (b) 13,4 eV; (c) 14,3 eV; (d) 15,0 eV.....	76
Figura 37: Separação do íon de massa 110 u proveniente do metaestável de massa 140 u do íon estável de massa 110 u, para as energias (e) 16,4 eV; (f) 18,0 eV; (g) 20,0 eV e (h) 21,35 eV.	77
Figura 38: Separação do íon de massa 80 u proveniente do metaestável de massa 110 u do íon estável de massa 80 u, para as energias (a) 14,3 eV; (b) 15,0 eV; (c) 16,4 eV; (d) 18,0 eV; (e) 20,0 eV e (f) 21,35 eV.	78
Figura 39: Comparação entre as seções de choque dos íons estáveis e metaestáveis de massas 140 u e 110 u, respectivamente.	80
Figura 40: Comparação entre as seções de choque de íons metaestáveis e de decaimento neutro.	81
Figura 41: Seções de choque de fotoabsorção, decaimento neutro, autoionização e ionização direta. A separação entre os dois últimos processos foi feita segundo a interpretação dada no texto.	82

Figura 42: Comparação entre a taxa de crescimento da ionização direta, extraída do espectro de fotoelétrons [9] e da seção de choque de ionização total.	84
Figura 43: Comparação esquemática entre a excitação de uma molécula para um estado metaestável (a) e para um estado estável (b).	91
Figura 44: Curva em azul representa o tempo de voo entre a posição de formação do íon de massa 140 u e a posição de fragmentação (T_f) e a curva preta representa os tempos de voo entre a posição de fragmentação e a primeira grade de extração (T_s).	97
Figura 45: Tempo de voo total na primeira região de extração para o íon metaestável de massa 140 u.	98
Figura 46: Forma do pico associado a um íon estável em um espectro de tempo de voo idealizado.	99
Figura 47: Causas do alargamento do pico.	100
Figura 48: Forma de um pico associado a um íon estável observado no espectro de massas.	100
Figura 49: Espectro de tempo de voo de um íon metaestável no caso idealizado.	101
Figura 50: Forma de um pico associado a um íon metaestável em um espectro real.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Massas dos íons determinadas pela Eq. 2.25 e seus assinalamentos conforme Ref. [8]. A unidade de massa atômica (u) equivale a $1,661 \times 10^{-27}$ Kg.	58
Tabela 2: Comparação entre as massas dos íons $\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$, PO_3^+ , $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$ e HPO_3^+ . A resolução em massa do espectrômetro também é mostrada.	58
Tabela 3: Seção de choque parcial de ionização, em Mb, para a molécula de TMP.....	63
Tabela 4: Tempo de vida média do íon metaestável $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ (140 u).	71
Tabela 5: Tempo de vida média do íon metaestável $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ (110 u).	72
Tabela 6: Valores da largura a meia altura obtidos para o pico de massa 110 u.	74
Tabela 7: Valores da largura a meia altura para o pico de massa 80 u.	75
Tabela 8: Valores de seção de choque parciais, em Mb, para os íons estáveis e metaestáveis de massas 140 u e 110 u, respectivamente.....	79
Tabela 9: Porcentagens de autoionização, decaimento neutro e ionização direta, obtidas através da interpretação dada neste trabalho.	83
Tabela 10: Porcentagem de autoionização (AI) em relação ao processo de ionização total.....	84

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	25
2.1. Linha de luz TGM do LNLS	25
2.2. Espectrometria de fotoabsorção	28
2.3. Espectrometria de massa por tempo de voo	33
2.4. Montagem e procedimentos experimentais	39
2.4.1. Arranjo experimental.....	39
2.4.2. Procedimentos experimentais.....	44
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
3.1. Dados de seções de choque para a molécula de TMP	51
3.2. Seções de choque parciais de ionização para a molécula de TMP.....	56
3.3. Seções de choque e análise dos estados metaestáveis	63
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	85
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICE A – MODELO PARA ANÁLISE DOS ÍONS METAESTÁVEIS.....	91

1. INTRODUÇÃO

É de grande interesse científico para a física de radiações e áreas relacionadas [1-3] o entendimento do mecanismo de absorção de fótons por alvos moleculares e como essas moléculas se comportam após absorver a energia do fóton, ou seja, quais são os prováveis canais de decaimento. Para começar a entender algumas questões devemos ter em mente que fenômenos como a fotoabsorção, fotoionização e fotodissociação em sistemas moleculares são importantes em uma ampla faixa de energia, estendendo-se de poucos até centenas de eV. De maneira simples podemos dividir em três as regiões relevantes para o estudo desses fenômenos [1]:

- I. Domínio de baixa energia (0-10 eV): faixa de energia abaixo do primeiro potencial de ionização, onde excitações de valência são dominantes (elétrons de valência são excitados para orbitais de valência não ocupados de energia mais alta);
- II. Domínio de energia intermediária (10-50 eV): os elétrons são ejetados da molécula (a molécula é ionizada diretamente) ou são excitados para estados degenerados com o contínuo de ionização, sendo esses estados frequentemente denominados de estados superexcitados (estado ligado);
- III. Domínio de alta energia (50-1000 eV): onde além dos fenômenos descritos acima, excitação de camada interna também são possíveis.

Os processos de interação que ocorrem em energias do fóton acima do primeiro potencial de ionização, tipicamente acima de cerca de 8 eV (região II), são particularmente interessantes porque além da

ionização direta da molécula também pode ocorrer a abertura de canais reativos que levam a produção de estados superexcitados [2,3]. O decaimento desses estados pode ocorrer através de processos de decaimento neutro (fluorescência, dissociação neutra, etc.) ou via autoionização (ionização indireta).

Na figura 1 apresenta-se um resumo do que pode ocorrer na região II. Para melhor entendermos o processo de decaimento após a absorção do fóton, devemos destacar que temos dois processos de formação de íons, a ionização direta e a indireta. O primeiro é o resultado da ejeção direta do elétron pela molécula e ocorre após a absorção do fóton em uma escala de tempo tipicamente de 10^{-16} s. No segundo tipo de ionização, a ionização indireta, a molécula ao absorver um fóton é levada para um estado superexcitado M^* (estado pré-ionizante), decaindo posteriormente com a ejeção de um elétron que carrega o excesso de energia. O tempo de permanência no estado superexcitado é tipicamente da ordem de 10^{-16} a 10^{-12} s. Tanto o processo de ionização direta quanto a indireta podem levar a formação de um estado iônico dissociativo acarretando a quebra da molécula. Como nessa faixa de energia apenas um elétron é ejetado, um dos fragmentos carrega o excesso de carga e os outros são necessariamente neutros.

Além dos processos envolvendo a emissão de um elétron, tem-se que outro canal possível após a absorção do fóton é a geração de um estado superexcitado, neste caso chamado de estado pré-dissociativo, que posteriormente decai pela dissociação da molécula gerando dois ou mais fragmentos neutros. Neste caso, um ou mais fragmentos podem ainda estar excitados, e podem, por exemplo, decair por fluorescência. A

molécula no estado superexcitado pode ainda simplesmente decair por fluorescência sem necessariamente se fragmentar.

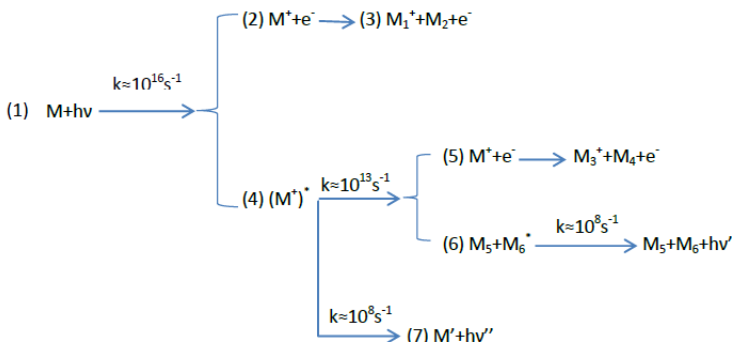


Figura 1: Possíveis canais e taxas de decaimento após a absorção de um fóton na região de energia acima do primeiro potencial de ionização (região II). (1) Processo de fotoabsorção; (2) molécula em um estado superexcitado; (3) autoionização; (5) fluorescência; (6) dissociação neutra acompanhada de fluorescência; (7) ionização direta; (4) - (8) ionização dissociativa.

O processo de fluorescência ocorre tipicamente em uma escala de tempo de 10^{-8} s. Neste caso o estado final não é necessariamente a configuração de menor energia, ou seja, o fóton emitido não apresenta a mesma frequência que o fóton absorvido, sendo essa transição determinada por regras de seleção ligada à simetria dos estados. Finalmente, no caso de moléculas poliatômicas, com a presença de vários graus de liberdade molecular, a molécula pode simplesmente redistribuir o excesso de energia pelos seus graus de liberdade. Neste

trabalho todos os processos de decaimento não ionizantes descritos acima serão simplesmente chamados de decaimento neutro.

Tendo em vista as escalas de tempo envolvidas nos processos de decaimento, os mecanismos autoionizantes e pré-dissociativos são dominantes em face aos processos de decaimento por fluorescência, sendo este ultimo relevante apenas se as regras de seleção não favorecerem os primeiros [1].

A região de energias intermediárias (região II) também se torna particularmente interessante em virtude do fato de que a força de oscilador óptico em função da energia de excitação possuir um máximo, caindo rapidamente conforme a energia do fóton se estende para a região III. A figura 2, adaptada da Ref. [3], ilustra esse fato. A força de oscilador óptico descreve a probabilidade de transição entre dois níveis de energia de uma molécula ao sofrer a absorção de um fóton, sendo definida como [4]:

$$f_{12} = \frac{2}{3} \frac{m_e}{\hbar^2} (E_2 - E_1) \sum_{\psi_2} \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle \psi_{m1} | R_\alpha | \psi_{m2} \rangle|^2 \quad (1.1)$$

onde m_e é a massa do elétron, E_1 e E_2 são as energias correspondentes ao estado inicial e final do elétron respectivamente, ψ_{m1} e ψ_{m2} são as funções de onda associadas ao estado inicial e final respectivamente, e R_α é o operador transição. O operador de transição contém a probabilidade de transição entre os estados.

Do ponto de vista experimental, a grandeza de interesse físico é a seção de choque de fotoabsorção (σ_a) que representa a probabilidade

de ocorrência do processo de absorção em função da energia do fóton (E) estando relacionada com a força de oscilador óptico por [5]:

$$\sigma_a(E) = \frac{\pi e^2}{2m_e c \varepsilon_0} \frac{df}{dE} \quad (1.2)$$

Como discutido acima a fotoabsorção pode levar a formação de um estado iônico. Podemos então definir a seção de choque de fotoionização total (σ_i), incluindo tanto os processos diretos quanto indiretos descritos acima, como a probabilidade de formação de um estado iônico a partir da fotoabsorção. O rendimento de ionização (η) é, portanto, definido pela razão entre a probabilidade de formação de íons e a probabilidade de fotoabsorção [1], ou seja:

$$\eta(E) = \frac{\sigma_i}{\sigma_a} \quad (1.3)$$

A seção de choque total de decaimento neutro (σ_n), definida como a probabilidade de ocorrência de um processo de decaimento não ionizante, pode então ser dada por:

$$\sigma_n = \sigma_a - \sigma_i = \sigma_a(1 - \eta) \quad (1.4)$$

A partir da análise de medidas realizadas nos últimos anos em diferentes sistemas moleculares, em sua maioria moléculas diatômicas e triatômicas, foi possível estabelecer determinadas características da eficiência de ionização η , tais como [1-3]:

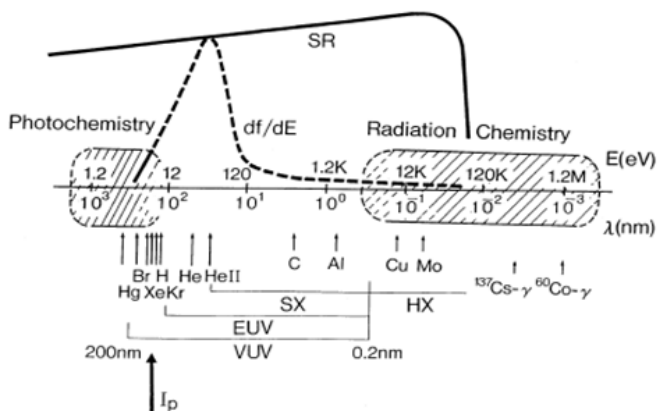


Figura 2: Valores típicos da força de oscilador óptico em função da energia do fóton (linha tracejada). Também são representados o fluxo típico de radiação síncrotron produzido por dipolos (linha contínua) e as principais linhas espectrais de alguns elementos químicos. O primeiro potencial de ionização está indicado por I_p . Figura adaptada da Ref. [3].

- Para energias acima do primeiro potencial de ionização, porém próximas, o valor da eficiência de ionização é muito menor que 1, mostrando que para energias próximas do primeiro potencial de ionização o decaimento neutro tem importância significativa como um canal de decaimento de estados superexcitados;
- Mesmo para energias de até 10 eV acima do primeiro potencial de ionização, a eficiência de ionização ainda não atinge o valor unitário;
- O valor da eficiência de ionização é 1 para a maioria da moléculas para energias em torno de 23 eV.

Essas características indicam que mesmo com energia suficiente para ionizar, o decaimento neutro é um canal importante de decaimento

de estados superexcitados, mostrando assim a importância desta medida para entender o processo de relaxamento de uma molécula excitada na região de energias intermediárias [1-3].

Assim sendo, é dentro deste contexto que se insere o presente trabalho de mestrado. Estudamos os processos de fotoabsorção e os possíveis canais de decaimento para um determinado alvo molecular na região de energia do ultravioleta de vácuo (UVV), mais especificamente na faixa de 12,0 a 21,45 eV. A molécula escolhida para este trabalho foi o trimetil fosfato (TMP), cuja fórmula molecular é $C_3H_9O_4P$. A escolha dessa molécula se deve ao recente interesse no estudo da interação de radiação ionizante em sistemas biológicos [6,7]. Nesse aspecto, o TMP pode ser visto como uma molécula análoga ao grupo fosfato presente nas moléculas de DNA e RNA. A figura 3 ilustra a semelhança estrutural entre o TMP e o grupo fosfato presente nos ácidos nucleicos. O uso de moléculas análogas para se estudar efeitos de fotoabsorção em sistema mais complexos, tais como o DNA, se justifica pela dificuldade em se estudar diretamente essas macromoléculas. De fato, o grupo fosfato, à temperatura ambiente, está no estado sólido, sendo necessário aquecer todo aparato experimental para vaporizar a amostra, enquanto que o TMP se encontra na fase líquida, facilitando a realização de experimentos.

Existem poucos trabalhos na literatura relatando estudos sobre processos de interação de fótons ou partículas carregadas com a molécula de TMP. Bafus et al. [8] realizaram uma investigação experimental sobre os processos induzidos por impacto de elétron em moléculas de TMP usando espectrometria de massas. Do ponto de vista espectroscópico, se encontra apenas o trabalho de Kim et al. [9] onde se

apresenta o espectro de fotoelétrons na região do ultravioleta de vácuo e também cálculos *ab initio* para o estudo da estrutura eletrônica.

No presente trabalho, foram obtidos dados experimentais para a seção de choque de fotoabsorção (σ_a) e o rendimento de ionização (η) para a molécula de TMP na região de energias entre 12,0 e 21,45 eV. A determinação de η nos fornece uma medida direta da quantidade de elétrons secundários produzidos pela interação do alvo com a radiação primária, sendo essa informação muito relevante para o modelamento de processos eletrônicos secundários que ocorrem a partir da absorção da radiação. Por outro lado, o conhecimento de η e σ_a nos fornece diretamente as seções de choque absolutas de fotoionização (σ_i) e de decaimento neutro (σ_n), como descrito acima. Assim sendo, essas informações nos permitiram estudar o decaimento de estados superexcitados que ocorrem acima do limiar de ionização para a molécula de TMP. Além disso, também foram estudados os processos de dissociação iônica utilizando-se espectroscopia de massas por tempo de voo (TOF-MS).

Um resultado relevante foi a constatação da presença de estados iônicos metaestáveis já previamente relatados por Bafus et al. [8], mas cuja informação foi obtida através de impacto de elétrons em uma energia fixa (70 eV). Em nosso trabalho usamos um modelo simplificado para o tratamento dos dados experimentais dos espectros de massa onde foi possível estimar os tempos de vida-média bem como as seções de choque de formação dos metaestáveis observados em função da energia do fóton na região do UVV.

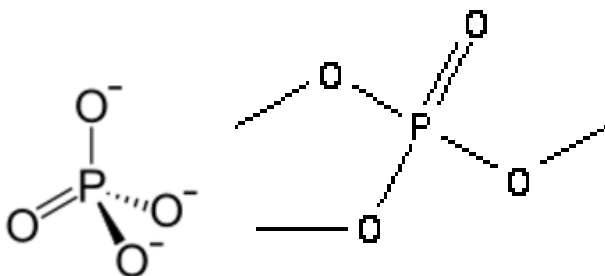


Figura 3: Comparação entre as estruturas do grupo fosfato presente no DNA (esquerda) com o TMP (direita).

O texto a seguir está organizado da seguinte forma. No cap. 2 são apresentadas as técnicas bem como o procedimento experimental adotado. No cap. 3 serão apresentados os resultados obtidos e as discussões pertinentes. Ao final são apresentadas as conclusões deste trabalho e perspectivas para trabalhos futuros. Na parte final do trabalho pode-se encontrar um apêndice detalhando o modelo simplificado utilizado para a análise dos estados metaestáveis.

2. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Linha de luz TGM do LNLS

As medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas nas instalações do anel de armazenamento de elétrons do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [10], mais especificamente na linha de luz D0-5A TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) [11]. Uma representação esquemática da linha de luz TGM pode ser vista na figura 4. Por linha de luz entende-se o conjunto de dispositivos ópticos tais como espelhos, grades de difração (monocromadores) e acessórios (válvulas, obturadores, etc.), cuja finalidade é selecionar uma determinada faixa de energia do espectro eletromagnético produzido pelo anel de armazenamento e focalizar o fluxo de fótons na estação de trabalho ou câmara experimental.

A linha de luz TGM foi projetada para operar na faixa de energia entre 12 e 330 eV usualmente denominada de ultravioleta de vácuo (UVV). Para isso são utilizadas três grades de difração toroidais como monocromadores. A primeira grade de difração possui 200 linhas/mm operando entre 12 e 35 eV com resolução em energia menor que 1,1 Å; uma segunda grade com 600 linhas/mm trabalha na faixa de 35 a 100 eV com resolução menor que 0,3 Å e para a última faixa de energia de 100 a 330 eV é utilizada uma grade de 1800 linhas/mm com resolução menor que 0,1 Å. O fluxo de fótons proveniente do anel de armazenamento é focalizado sobre a grade de difração por um espelho de entrada toroidal. Uma fenda de entrada ajustável entre o espelho de entrada e a câmara do monocromador controla a porção da grade que é

iluminada determinando, a princípio, o fluxo de fótons. Outra fenda (saída) seleciona uma banda espectral estreita que é posteriormente focalizada na região de trabalho por dois outros espelhos toroidais. Visto que não existem materiais transparentes na faixa de energia coberta por essa linha de luz, não existem janelas ou qualquer obstáculo entre a região do anel de armazenamento e a estação experimental. Assim sendo, todos os elementos ópticos e o caminho dos fótons são mantidos em condições de ultra alto-vácuo, tipicamente de 10^{-9} mbar, exceto na região do filtro de harmônicas conforme discutido abaixo.

Uma das grandes desvantagens do uso de dispositivos dispersivos para a monocromatização do feixe de luz é que ocorre a presença de harmônicas de ordem superiores na energia do feixe. No caso específico da linha D0-5A TGM essa contaminação de harmônicas pode chegar a 25% [11]. Algumas opções são viáveis para eliminar este tipo de contaminação do feixe, entre elas estão o uso de filmes finos metálicos [12], o uso de espelhos planos colocados em diferentes ângulos, e o uso de filtros gasosos utilizando gases nobres. A solução adotada pelo LNLS foi o uso de um filtro gasoso, particularmente com o uso do gás Ne, preenchendo a seção da linha de luz compreendida entre o segundo e o terceiro espelhos toroidais de focalização. Nesta seção da linha de luz um sistema de bombeamento diferencial eficiente foi projetado para compatibilizar a pressão nesta região, tipicamente de 0,5 mbar, com as condições de ultra alto-vácuo no restante da linha de luz.

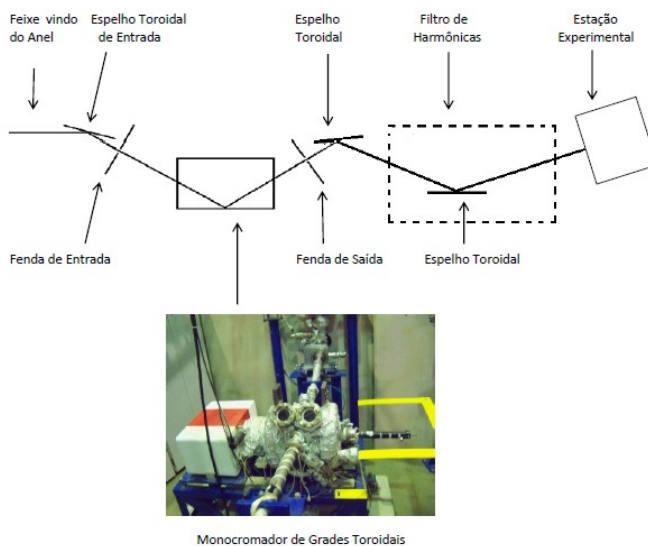


Figura 4: Representação esquemática da linha de luz D0-5A TGM do LNLS.

O uso do gás Ne como filtro de harmônicas limita a energia do fóton ao intervalo entre 12,0 (início de operação da linha) e 21,6 eV (primeiro potencial de ionização). O uso de gases nobres neste tipo de filtro se justifica pelo fato de que um fóton com energia acima do primeiro potencial de ionização é totalmente absorvido, ao passo que se a energia for inferior a esse limiar não ocorre absorção. Para comparação podemos citar alguns dados. Sem o emprego do filtro se estima uma contaminação da ordem de 25%, ao passo que ao utilizarmos o filtro com uma pressão de 0,8 mbar de Ne a contaminação fica abaixo de 100 ppm. Com uma pressão de 4 mbar a contaminação fica abaixo de 1 ppm. Assim sendo, a principal característica da linha de

luz é que ela é capaz de fornecer fótons com alta qualidade espectral na região de energia entre 12,0 e 21,6 eV. É exatamente essa alta qualidade espectral que torna possível a realização de experimentos visando à obtenção de dados de seções choque em escala absoluta. Assim sendo, todas as medidas relatadas neste trabalho foram realizadas neste intervalo de energia. É conveniente ainda citar que o uso de filtros dessa natureza está disponível em poucos laboratórios síncrotrons ao redor do mundo (cerca de três instalações), o que implica em um número reduzido de grupos de pesquisa capazes de desenvolver trabalhos experimentais desta natureza.

2.2. Espectrometria de fotoabsorção

A espectrometria de fotoabsorção molecular é uma técnica que visa quantificar a absorção de um fóton por uma molécula. A grandeza física de interesse é a seção de choque de fotoabsorção (σ_a) que representa a probabilidade de ocorrência do processo de absorção do fóton em função da energia. A técnica tradicional consiste basicamente na determinação da atenuação o feixe de fóton ao passar por uma câmara de absorção contendo o gás a ser analisado. Na figura 5 mostra-se uma representação do aparato experimental clássico onde um feixe de fótons de intensidade I_0 entra na câmara de absorção a partir de uma fenda de entrada e é detectado na outra extremidade por uma célula fotomultiplicadora. A relação entre o fluxo incidente I_0 e o fluxo transmitido I através da amostra é dada pela lei de absorção de Lambert-Beer [13]:

$$I = I_0 e^{-Ln\sigma_a} \quad (2.1)$$

onde L é o comprimento da câmara experimental e n é densidade do gás no interior da câmara. Nas condições experimentais usuais a densidade n é facilmente relacionada com a pressão do gás através da equação de estado dos gases ideais. Embora aparentemente simples, o emprego desta técnica exige a determinação dos fluxos de fótons incidente e transmitido, o que na prática acaba sendo a principal dificuldade experimental a ser vencida para a obtenção de dados acurados.

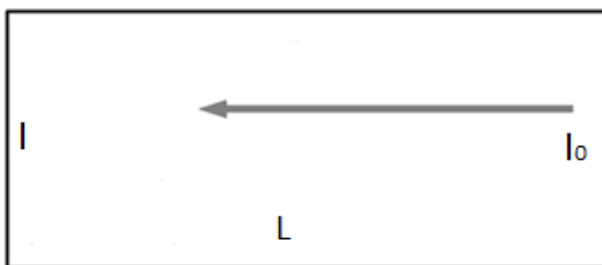


Figura 5: Esquema de uma câmara de absorção usualmente usada para medidas de fotoabsorção.

Por outro lado, como foi dito, estamos interessados na determinação de seções de choque na região de energias do ultravioleta de vácuo, particularmente na região de energias acima do primeiro potencial de ionização molecular. Neste caso, é bastante conveniente a utilização de uma variação da técnica tradicional baseada na proposta original de Samson et al. [14, 15], a qual chamaremos de dupla câmara de ionização.

Essa técnica é bastante adequada para experimentos acima do primeiro limiar de ionização, e possui uma série de vantagens em relação ao método tradicional de atenuação de feixe. Com esse arranjo experimental a obtenção de σ_a é significativamente aprimorada sendo necessária apenas a leitura das correntes iônicas sem a necessidade de medir o fluxo de fótons. Como dito, esta técnica foi proposta por Samson et al. [14] e vem sendo aplicada em trabalhos científicos desde então [16-19]. No decorrer dos anos, novas variantes desta técnica vêm sendo utilizadas em experimentos, como por exemplo, o uso de câmaras com quatro placas coletoras de íons [20].

Um diagrama esquemático da câmara de absorção usada neste trabalho pode ser visto na figura 6 [21]. Essencialmente, a célula de absorção possui uma placa repulsora e duas placas coletoras de íons positivos (C_1 e C_2) de igual comprimento (L). O feixe de fótons com intensidade I_0 cruza a célula preenchida com o gás em estudo sendo que os íons produzidos pela interação do feixe de fótons com os alvos moleculares são coletados pelas placas coletoras 1 e 2. A placa repulsora é mantida em um potencial positivo para otimizar a coleta dos íons positivos.

A partir da Eq. 2.1 temos que as relações entre a intensidade do feixe de fótons incidente I_0 e as intensidades do feixe que emerge das regiões imediatamente acima do eletrodo 1 (I_1) e do eletrodo 2 (I_2) são dadas por:

$$I_1 = I_0 e^{-\sigma_a n L} \quad (2.2)$$

e

$$I_2 = I_1 e^{-\sigma_a n L} \quad (2.3)$$

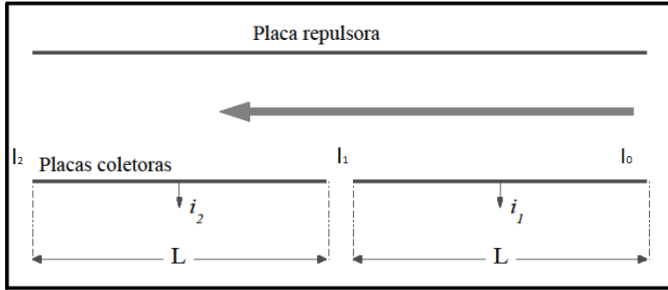


Figura 6: Esquema da dupla câmara de ionização utilizada neste trabalho (adaptado da Ref. [21]).

As correntes de íons i_1 e i_2 detectadas pelas placas coletoras podem ser escritas como sendo a diferença entre as intensidades dos feixes incidente e transmitidos, multiplicada pelo rendimento de ionização e pela carga do elétron:

$$(I_0 - I_1)\eta = \frac{i_1}{e} \quad (2.4)$$

$$(I_1 - I_2)\eta = \frac{i_2}{e} \quad (2.5)$$

onde η é o rendimento de ionização e e a carga do elétron. Substituindo as Eqs. 2.2 e 2.3 em 2.4 e 2.5, respectivamente, temos:

$$\frac{i_1}{e} = \eta I_0 (1 - e^{-\sigma_a n L}) \quad (2.6)$$

$$\frac{i_2}{e} = \eta I_1 (1 - e^{-\sigma_a n L}) \quad (2.7)$$

Podemos ainda escrever a Eq. 2.7 em função de I_0 utilizando a Eq. 2.2, ou seja:

$$\frac{i_2}{e} = \eta I_0 e^{-\sigma_a n L} (1 - e^{-\sigma_a n L}) \quad (2.8)$$

Assim sendo, considerando a razão entre as Eqs. 2.6 e 2.8, e tomando seu logaritmo, obtemos a relação desejada para a determinação da seção de choque de fotoabsorção:

$$\sigma_a = \frac{1}{nL} \ln \left(\frac{i_1}{i_2} \right) \quad (2.9)$$

Por outro lado, considerando a Eq. 2.4, temos que η pode ser obtido experimentalmente como:

$$\eta = \frac{i_1}{e I_0 \left(1 - I_1 / I_0 \right)} \quad (2.10)$$

ou,

$$\eta = \frac{i_1}{e I_0 \left(1 - i_2 / i_1 \right)} \quad (2.11)$$

Assim sendo, temos que:

$$\eta = \frac{i_1^2}{e I_0 (i_1 - i_2)} \quad (2.12)$$

Observa-se que o uso desta técnica permite obter informações adicionais acerca do processo de fotoabsorção que não são obtidas com o emprego da técnica tradicional, ou seja, além de determinar os valores de σ_a também é possível obter η a partir da Eq. 2.12, desde que seja conhecida a intensidade do feixe incidente. Consequentemente dados de seções de choque de ionização e decaimento neutro são indiretamente obtidos. Além disso, do ponto de vista experimental, medidas de correntes iônicas são muito menos sujeitas a incertezas experimentais em comparação com medidas diretas do fluxo de fótons, possibilitando a obtenção de dados experimentais acurados com mais facilidade em comparação com a técnica tradicional.

2.3. Espectrometria de massa por tempo de voo

A espectrometria de massas pode ser definida como uma técnica analítica que permite a identificação da composição química de um composto iônico em fase gasosa baseada na sua movimentação através de um campo elétrico e/ou magnético. Esta movimentação é determinada pela razão entre a massa e a carga (m/z) de um determinado composto iônico. Assim, conhecendo o valor de m/z de um íon é possível inferir sua composição química elementar e com isso determinar sua estrutura [22]. Neste trabalho, para o estudo dos processos de dissociação iônica utilizamos a espectroscopia de massa por tempo de voo (*Time-Of-Flight Mass Spectroscopy – TOF MS*).

A figura 7 apresenta um esquema de um espectrômetro por tempo de voo simplificado, que consiste de uma região onde a amostra é injetada, ionizada e acelerada. Para ionizá-la existem vários métodos

como ionização química, eletrônica, spray de elétrons, bombardeamento rápido de átomos, por fótons, entre outros. Nesta região temos um campo elétrico (E_s) que acelera o elétron (2) para a esquerda até o detector onde será dado início a contagem de tempo (*start*), e também acelera o íon (1) para a direita em direção a uma região livre de campo (D) onde ao final se encontra o detector que irá parar a contagem de tempo (*stop*). A razão m/z de um íon pode ser determinada pela medida de seu tempo de voo entre a região de sua formação e o detector stop.

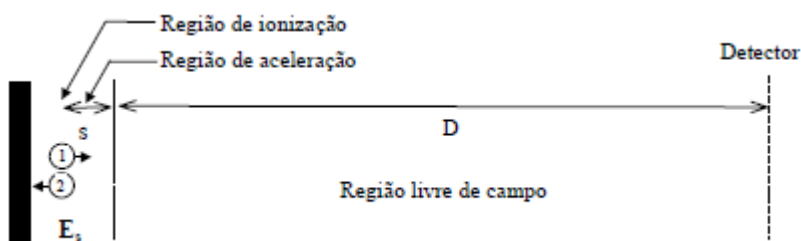


Figura 7: Esquema simplificado de um espectrômetro por tempo de voo.

Esta montagem é muito vantajosa, pois podemos obter um espectro completo em poucos microssegundos. Isso nos permite fazer um estudo da variação das intensidades relativas de diferentes íons ao mudarmos as condições da fonte de ionização rapidamente, como por exemplo, em nosso caso, ao variarmos a energia do fóton incidente responsável pelo processo de ionização.

A resolução deste tipo de espectrômetro, ou seja, a capacidade de identificar íons com razões m/z diferentes, depende da sua capacidade de atenuar efeitos como a formação de íons em tempos diferentes (pode

ser atenuado diminuindo o campo de extração e aumento a região livre de campo), formação de íons em posições iniciais diferentes (podemos atenuar utilizando um baixo campo de extração), íons com velocidade iniciais diferentes (problema pode ser resolvido com o aumento do campo e diminuindo o tubo de voo), além de íons com velocidade opostas (podemos utilizar campos altos e aumentar o tubo de voo). Como pode ser notado, medidas para atenuar um efeito acabam aumentando outro. Para resolver este problema Wiley & McLaren [23] propuseram em 1955, um espectrômetro por tempo de voo com duas regiões de aceleração, a primeira com um baixo campo para diminuir o efeito da formação de íons em tempos e posições diferentes, e a segunda região de extração com um alto campo para diminuir o efeito de velocidades iniciais diferentes e opostas. A figura 8 mostra um esquema deste tipo de espectrômetro. Neste esquema temos uma região onde a amostra é injetada, ionizada e sofre a primeira aceleração. Nesta região temos um campo elétrico (E_s) que acelera o elétron (2) para a esquerda, até o detector onde será dado início a contagem de tempo (*start*), e acelera o íon (1) para a direita em direção a segunda região de campo (E_d), que posteriormente acelera o íon para a região livre de campo (D), onde ao final se encontra o detector que irá parar a contagem de tempo (*stop*).

Segundo Wiley & McLaren as condições para atingir máxima focalização espacial e temporal são dadas por [23]:

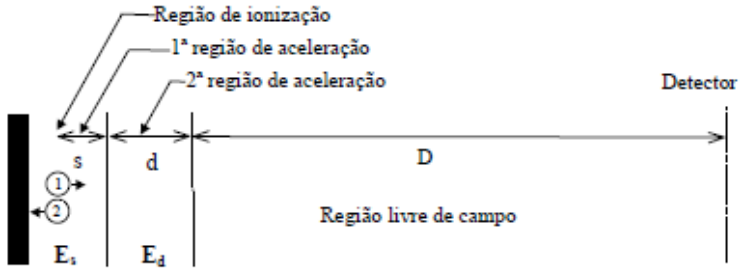


Figura 8: Esquema do espectrômetro de tempo de voo do tipo Wiley & McLaren (adaptado da Ref. [23]).

- Condição de focalização:

$$D = 2s_0k_0^{\frac{3}{2}}\left(1 - \frac{d}{s_0(k_0 - k_0^{1/2})}\right) \quad (2.13)$$

- Resolução máxima:

$$M_\theta = \frac{1}{4}\left(\frac{U_t}{U_0}\right)^{1/2}\left(\frac{k_0 + 1}{k_0^{1/2}} - \frac{d(k_0^{1/2} - 1)}{s_0(k_0 + k_0^{1/2})}\right) \quad (2.14)$$

onde:

$$k_0 = \frac{s_0E_s + dE_d}{s_0E_s} \quad (2.15)$$

Essas equações representam condições para máxima resolução independentes da energia, além de mostrar que uma vez fixada a geometria do espectrômetro as condições de focalização passam a serem determinadas pelas tensões aplicadas.

Os espectros de massas apresentados neste trabalho foram obtidos com o emprego do espectrômetro do tipo Wiley & McLaren disponível nas instalações da linha de luz TGM do LNLS. Uma descrição detalhada do espectrômetro é encontrada na Ref. [24]. Uma visão esquematizada pode ser vista na figura 9. A amostra é injetada em fase gasosa na região de interação a partir de uma agulha formando um feixe gasoso em um arranjo de feixes cruzados com o feixe de fótons proveniente da linha de luz. Os elétrons (fotoelétrons) e os íons gerados no processo de interação são então acelerados conforme descrito acima e detectados gerando respectivamente os sinais de *start* e *stop*. Os sinais de *start* e *stop* são pré-amplificados, discriminados e os dados adquiridos em modo de coincidência por uma placa de aquisição do tipo TDC (*Time-to-Digital-Converter*) modelo P7886s da FAST ComTec [25]. Essa técnica é conhecida na literatura como PEPICO (*PhotoElectron-PhotoIon-COincidence*).

Um diferencial do espectrômetro de massas disponível na linha TGM é a presença de lentes eletrostáticas de focalização adicionais introduzidas com o objetivo de melhorar a eficiência do instrumento sem que as condições de Wiley & McLaren sejam modificadas. De fato, a presença da lente de íons melhora significativamente o desempenho do espectrômetro, causando apenas um pequeno atraso no tempo de voo dos íons, ou seja, com as lentes ativas é como se os campos de extração fossem menos intensos, acelerando menos os fragmentos, que por sua

vez levarão mais tempo para atingir o detector. Conforme descrito em [24], visto que este atraso é o mesmo para todos os fragmentos iônicos, isso não representa nenhum tipo de problema.

Como se observa na figura 9 são utilizados detectores do tipo MCP (*microchannel plate*). Um detector MCP é uma placa feita de um material com alta resistividade, com espessura em torno de 2 mm, com uma série de minúsculos tubos que atravessam a placa, estes tubos (micros canais) são paralelos entre si e formam um ângulo de 8° em geral com a normal à superfície. A parte interna de um microcanal é revestida de um material semicondutor, este revestimento servirá como um amplificador de sinal. Uma partícula ao penetrar em algum microcanal é acelerada por um forte campo elétrico e ao se chocar com a parede irá provocar uma cascata de elétrons que se propagará pelo canal, desta forma amplificando o sinal. Uma descrição detalhada do funcionamento desses detectores pode ser encontrada em [26,27].

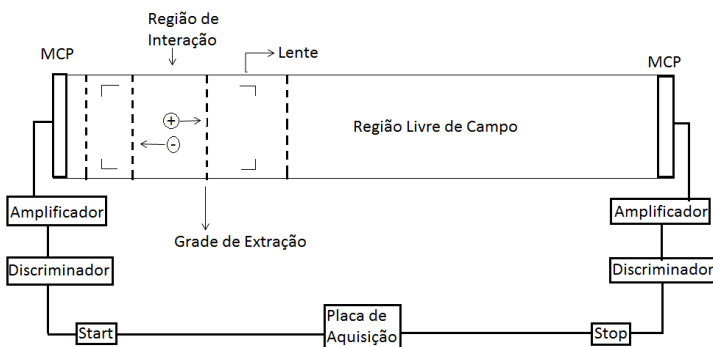


Figura 9: Esquema do espectrômetro de tempo de voo utilizado neste trabalho.

2.4. Montagem e procedimentos experimentais

2.4.1. Arranjo experimental

Na figura 10 mostra-se um diagrama esquemático da câmara de absorção e na figura 11 uma foto da montagem experimental. Nela podemos observar os componentes experimentais necessários para a realização das medidas. O item 1 mostra a linha de admissão de amostras utilizada. Ela é composta essencialmente de um porta-amostra de vidro contendo a amostra a ser estudada e de uma válvula agulha de ajuste fino. A válvula agulha é a responsável pela admissão e controle da amostra dentro da câmara de absorção. O item 2 é um medidor de pressão do tipo MKS-Baratron (mod. 624B) utilizado para monitorar a pressão no interior da câmara de fotoabsorção. Esse medidor nos fornece uma medida absoluta da pressão da amostra. O item 3 é um passante elétrico próprio para vácuo que nos permite fazer as ligações das placas coletoras com os picoamperímetros para o monitoramento das correntes iônicas. Através do passante também é efetuada a ligação da placa repulsora com uma fonte de tensão. O item 4 mostra a região onde se localiza a câmara experimental. O item 5 é um dispositivo (*bellows*) utilizado para fazer o alinhamento da câmara de absorção com a linha de luz. Por ultimo o item 6 é uma válvula utilizada para isolar a câmara de absorção da câmara que contém o espectrômetro de massas.

Na figura 12 mostra-se a câmara de vácuo e instalações do espectrômetro de massas por tempo de voo. Na figura 13 e 14 mostram-se os detalhes da linha de entrada de amostras utilizada. Essencialmente o mesmo sistema de admissão de amostras foi usado em ambos os

espectrômetros. Na figura 13, o item 1 é a válvula agulha e o item 2 é o porta-amostra. O item 3 é uma saída ligada a uma bomba de vácuo (tipo mecânica). Utilizamos essa saída para fazer a limpeza do porta-amostra e da amostra, eliminando desta forma o máximo de impurezas possível afim de obter espectros sem contaminação. O item 4 é um fotodiodo utilizado para alinharmos a câmara com o feixe de luz. O item 5 é um dispositivo que permite alinhar a agulha que injeta a amostra no espectrômetro de massas com o feixe de fótons. Esse procedimento é de fundamental importância, pois se o alinhamento não estiver bem feito serão produzidos poucos íons comprometendo a obtenção de dados.

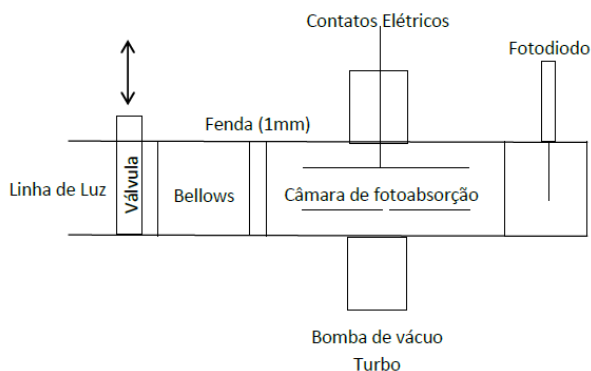


Figura 10: Representação esquemática da câmara de fotoabsorção.

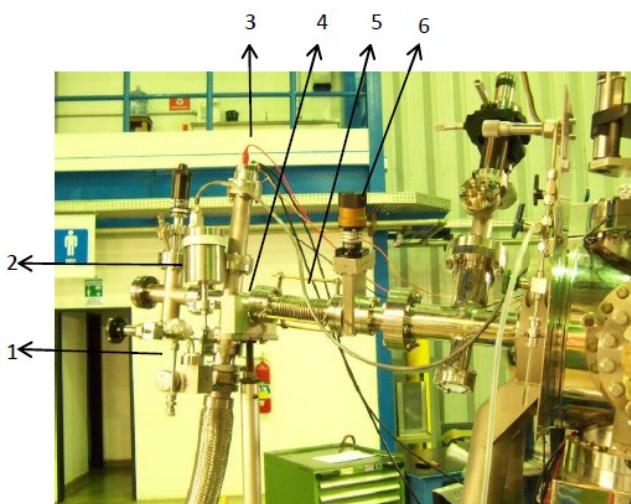


Figura 11: Fotografia mostrando a montagem experimental contendo a câmara de absorção utilizada. (1) linha de admissão de amostras; (2) MKS-Baratron; (3) passante para contatos elétricos; (4) localização da dupla câmara de ionização; (5) bellows de alinhamento; (6) válvula de isolamento do tipo gaveta; (7) câmara de vácuo do espectrômetro de massas.

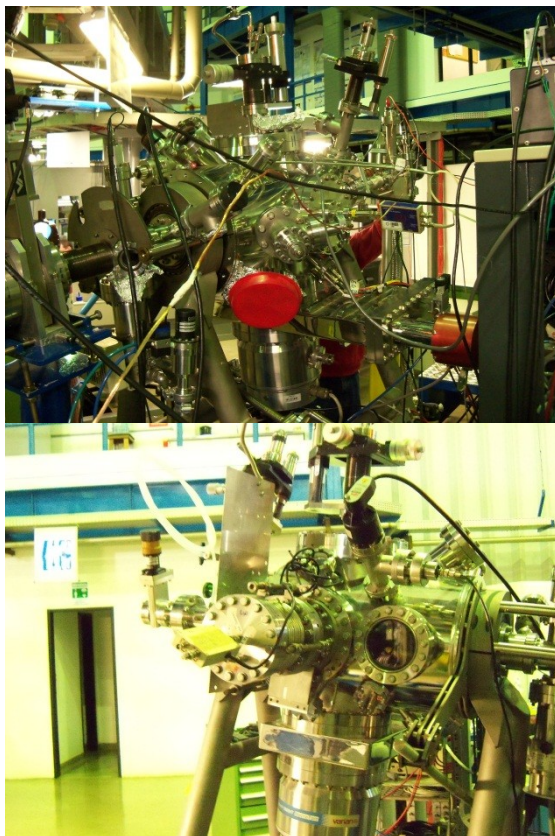


Figura 12: Fotografia mostrando a câmara de vácuo e instalações do espectrômetro de massas por tempo de voo.

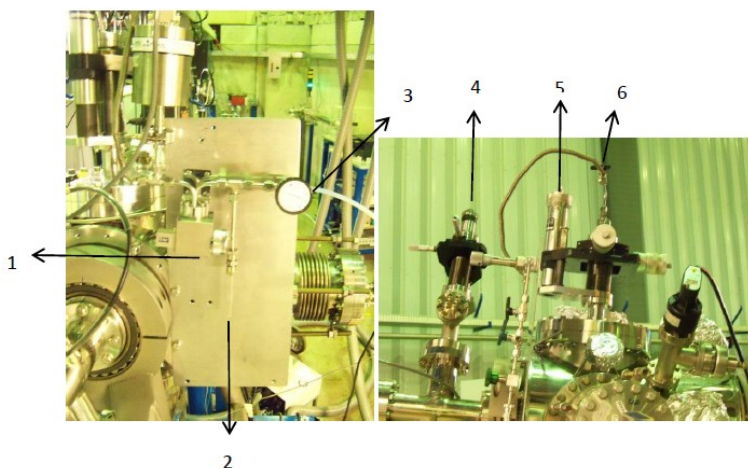


Figura 13: Detalhes dos sistemas de admissão de amostras utilizados. (1) válvula agulha de ajuste fino, (2) porta-amostra (ampola de vidro), (3) válvula para fazer a limpeza da amostra, (4) fotodiodo, (5) controle para posicionar a agulha injetora de amostras do TOF, (6) válvula de segurança.

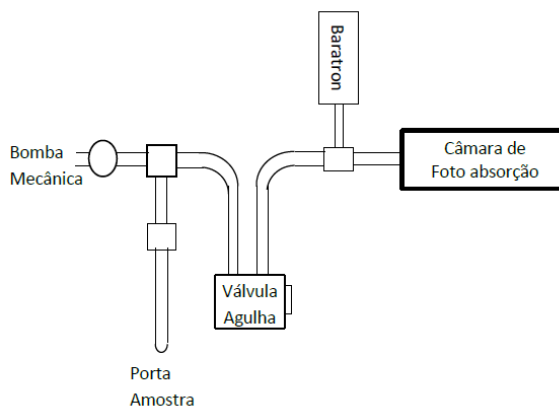


Figura 14: Representação esquemática do mecanismo de injeção de amostras na câmara de fotoabsorção.

2.4.2. Procedimentos experimentais

Para fazer uso das relações apresentadas na seção 2.3 é necessário garantir que a faixa de pressão em que se está trabalhando está dentro do regime de validade da lei de Lambert-Beer. Na Eq. 2.9 a densidade de centros absorvedores (n) pode ser determinada utilizando a lei dos gases ideais [26]. Assim sendo, podemos escrever:

$$\ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right) = \sigma_a L \frac{N_a}{RT} P \quad (2.18)$$

onde N_a é o número de Avogadro, T a temperatura absoluta e R a constante universal dos gases.

Considerando a Eq. 2.18 foram realizadas medidas das correntes iônicas em função da pressão para energias fixas do feixe de fótons, em geral 15 e 20 eV. Na figura 15 mostra-se um exemplo dos resultados obtidos.

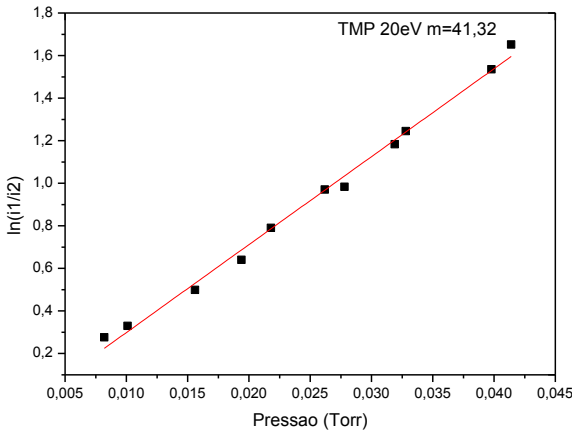


Figura 15: Verificação experimental da lei de Lambert-Beer.

Além de garantir que estamos trabalhando na região de validade das equações utilizadas, este resultado serve para extrair a seção de choque de fotoabsorção, já que o coeficiente angular da reta pode ser escrito como:

$$m = nL\sigma_a = \frac{N_A}{RT}L\sigma_a \quad (2.19)$$

Considerando $L=75$ mm, $R=62,36$ Torr.L/mol.K, $T=300K$ e $N_A=6,02 \times 10^{23}$, obtemos:

$$m[\text{Torr}]^{-1} = 24,1446 \sigma_a [\text{\AA}]^2 \quad (2.20)$$

onde a seção de choque está dada em unidades de \AA^2 . Entretanto, por conveniência, neste trabalho apresentaremos os resultados de seções de choque em unidades de megabarn (Mb), sendo $1\text{\AA}^2 = 100\text{Mb}$.

A fim de verificar mais uma vez a validade do método utilizado, utilizamos as Eqs. 2.6 e 2.8 para simular os valores das correntes i_1 e i_2 em função da pressão e confrontar com os valores medidos. A figura 16 mostra um resultado obtido para o gás Xe para a energia de 20 eV. Podemos ver claramente que os valores simulados e medidos apresentam boa concordância entre si, mostrando desta maneira, a consistência do método experimental utilizado.

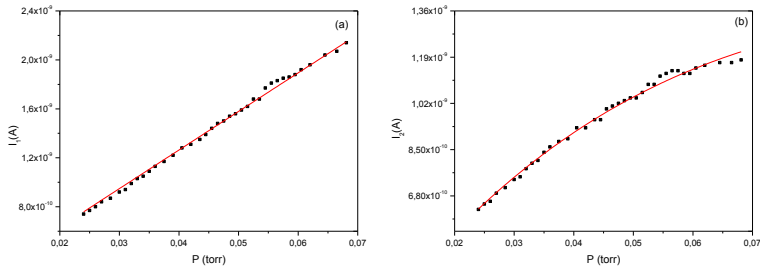


Figura 16: Comparativo entre o valor de corrente simulada (linha vermelha) e os dados experimentais (pontos pretos). (a) i_1 , (b) i_2 .

Outro aspecto experimental a ser considerado é que temos que fornecer energia suficiente para que os íons alcancem os eletrodos coletores, porém sem fornecer energia suficiente aos elétrons ejetados para causar ionização secundária por colisões eletrônicas. Se este fato não for considerado teremos ionizações que serão causadas por elétrons o que irá acarretar um erro na medida da seção de choque. Para contornar esse problema é necessário variar a tensão aplicada nos eletrodos de repulsão e monitorar a corrente nas placas coletoras, observando em que região ocorre a estabilização (saturação) do sinal de íons em função da pressão, sendo esta a região de trabalho. Se continuarmos a aumentar o potencial aplicado nas placas repulsoras vamos perceber que a corrente irá começar novamente a subir, sendo que este efeito será devido a ionizações secundárias provocadas por colisões eletrônicas com as moléculas do gás. Na figura 17 podemos ver um resultado obtido, onde foi usado xenônio como gás teste. Observa-se que a estabilização se inicia entre 7 e 8 V aproximadamente. Este valor está coerente, pois o valor de tensão em que as correntes começam a se

estabilizar deve ser aproximadamente o valor de energia cinética do fotoelétron emitido. Neste caso a energia do fotoelétron é de 7,35 eV aproximadamente (energia do feixe foi de 21 eV e o primeiro potencial de ionização do Xe é de 13,65 eV).

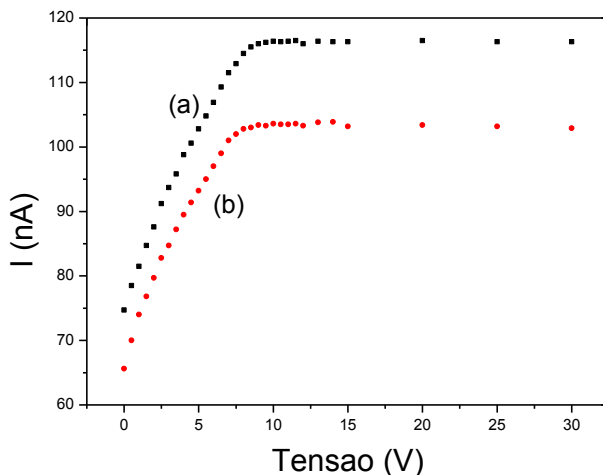


Figura 17: Determinação da região de saturação na detecção de íons pelas placas coletoras em função da tensão de repulsão. (a) pontos pretos: corrente i_1 , (b) pontos vermelhos: corrente i_2 . As medidas foram feitas utilizando Xe e um feixe de fótons com 21 eV.

Enfim, para garantir que todas as condições experimentais estivessem em ordem realizamos medidas de seções de choque para os gases argônio e xenônio de forma a verificar a confiabilidade no procedimento experimental. Na figura 18 mostra-se um exemplo dos resultados obtidos para o argônio. Nossos resultados mostram excelente concordância com dados da literatura, demonstrando a eficácia do procedimento experimental. Na parte final do espectro é possível

observar que há uma descontinuidade. Este efeito é causado pela queda do fluxo de fótons devido a ação do filtro de Ne [11].

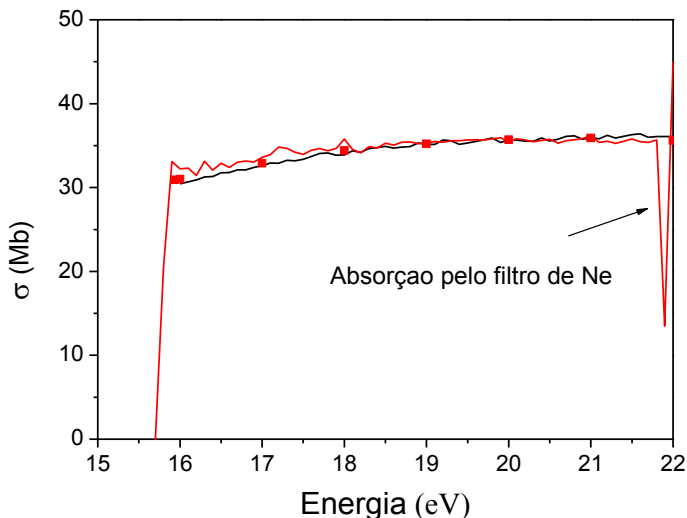


Figura 18: Seção de choque de fotoabsorção para o argônio. Linha vermelha, dados atuais; linha preta, dados de Chan et al. [27]; pontos vermelhos, dados de Samson et al. [15].

Para a obtenção dos espectros de massas essencialmente foram seguidos os procedimentos descritos na Ref. [24]. Para identificarmos o íon referente a cada pico presente nos espectros, foi feita uma calibração da escala de massas utilizando espectros de referência de argônio, oxigênio e nitrogênio. A fim de obtermos um resultado mais preciso utilizamos o ultimo pico observado no espectro do TMP, pois o mesmo corresponde ao íon molecular.

Considerando que a energia cinética inicial seja nula, todos os íons apresentam as mesmas condições iniciais e considerando o fato de

que nesta faixa de energia temos apenas ionização simples, podemos escrever o tempo de voo em função da massa e dos parâmetros geométricos do espectrômetro como:

$$T = \sqrt{\frac{m}{U_t}} \left(2s_0\sqrt{k_0} + \frac{\sqrt{2k_0}}{\sqrt{k_0} + 1} d + D \right) \quad (2.21)$$

onde:

$$U_t = qE_s s_0 + qE_d d \quad (2.22)$$

$$k_0 = \frac{sE_s + dE_d}{sE_s} \quad (2.23)$$

Podemos reescrever a Eq. 2.21 como:

$$T = \sqrt{m^+} \frac{1}{\sqrt{2s_0E_s}} \left(2\sqrt{k_0}s_0 + \frac{2d}{\sqrt{k_0} + 1} + \frac{D}{\sqrt{k_0}} \right) \quad (2.24)$$

Utilizando a Eq. 2.24 e os tempos de voo dos íons detectados nos espectros de referência obtivemos a calibração desejada. A figura 19 mostra o resultado do ajuste efetuado, sendo que o parâmetro que fornece a qualidade do ajuste foi igual a 1. A equação de calibração obtida foi:

$$\begin{aligned} \sqrt{m^+} = & (0,04095 \pm 0,00652)(\sqrt{u}) + T(0,00265 \\ & \pm 0,000002)(\sqrt{u}/ns) \end{aligned} \quad (2.25)$$

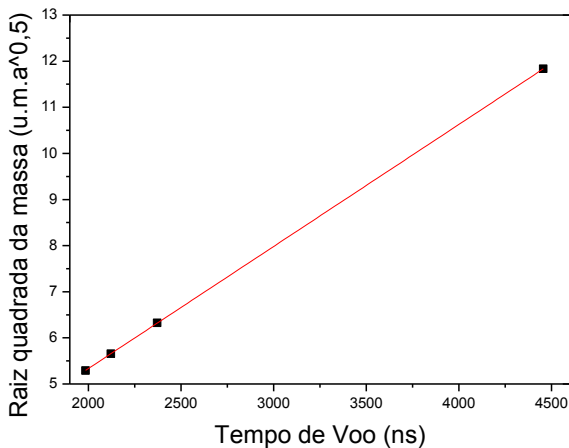


Figura 19: Ajuste dos tempos de voo dos íons Ar^+ , O_2^+ , N_2^+ e TMP^+ utilizando a Eq. 2.24.

O parâmetro de interseção que surge no ajuste representa o efeito sobre o valor medido da massa exercido pelo módulo, direção e sentido da velocidade inicial, posição inicial dos fragmentos e pelo tempo de resposta da eletrônica utilizada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Dados de seções de choque para a molécula de TMP

A figura 20 mostra o espectro de fotoabsorção para a molécula de TMP e o rendimento de ionização em função da energia do fóton determinados experimentalmente na faixa de energias entre 12,0 e 21,45 eV. Não existem dados na literatura para comparação. A incerteza experimental foi estimada em 6% para as medidas de seção de choque de fotoabsorção, atribuída principalmente às leituras dos picoamperímetros e do Baratron. A incerteza associada ao rendimento de ionização foi estimada em 12%. O procedimento usado para a determinação das incertezas foi o mesmo descrito na Ref. [21] visto que a câmara experimental e o procedimento utilizado são os mesmos.

Nota-se a presença de estruturas vibrônicas no espectro de σ_a , sendo que não fizemos nenhuma tentativa de assinalamento dessas estruturas. Para isso seria necessário o auxílio de cálculos sofisticados de estrutura eletrônica que foge ao escopo do presente trabalho. Podemos também observar que o máximo da seção de choque de fotoabsorção se encontra nessa região de energia conforme indicação da literatura [3].

Os valores de σ_a apresentam um crescimento inicial muito acentuado, até por volta de 13 eV, onde inicia-se uma queda até a energia de 13,4 eV, onde temos um mínimo local em σ_a e aproximadamente um máximo local em η . A partir de 13,4 eV a fotoabsorção apresenta um crescimento a uma taxa inferior a do crescimento inicial e o rendimento de ionização mostra uma queda acentuada até a energia de 15 eV onde temos o máximo em σ_a e um

mínimo em η . Observa-se que apesar de estarmos trabalhando com energias acima do primeiro potencial de ionização não necessariamente são formados íons visto que os dados de η se aproximam da unidade apenas na parte final do espectro.

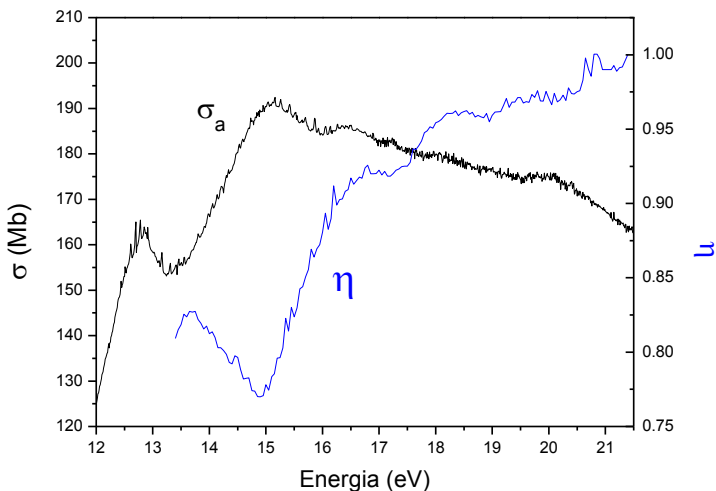


Figura 20: Seção de choque de fotoabsorção e rendimento de ionização para a molécula de TMP na faixa de energias entre 12 e 21,45 eV.

A figura 21 apresenta os resultados para as seções de choque de decaimento neutro e ionização em comparação com os dados de fotoabsorção. Estimamos uma incerteza de 13,5% nesses resultados. Observa-se que para energias abaixo de 16 eV, os dados de σ_n indicam uma contribuição significativa de processos de decaimento neutro competindo com processos autoionizantes, sendo que para energias mais altas há uma clara tendência de convergência entre as seções de choque de absorção e de ionização. Finalmente, para valores de energia acima

de 21 eV ocorre a convergência dessas seções de choque. Ressaltamos que os dados de σ_i obtidos incluem tanto a ionização direta quanto a indireta.

Em geral, a seção de choque de decaimento neutro diminui com a energia do fóton. Ao analisarmos em conjunto as curvas de seção de choque observa-se que os máximos de σ_n encontram-se sistematicamente em energias um pouco abaixo dos máximos observados na curva de σ_i . Assim sendo, provavelmente podemos associar essas transições como resultantes do processo de decaimento de estados de Rydberg superexcitados, visto que a cada potencial de ionização existe uma série de Rydberg convergindo para o correspondente estado iônico [2,3]. A figura 22 ilustra esse processo.

No momento em que o elétron recebe energia suficiente para atingir o potencial de ionização, a curva de seção de choque de ionização apresenta um crescimento, mostrando que nestes casos a ionização se dá de forma direta. A figura 23 ilustra este fato, onde comparamos a seção de choque de ionização com o espectro de fotoelétron [9].

O resultados obtidos nos levam a inferir que acima de 15 eV a ionização se dá preferencialmente por ionização direta. Na figura 24 pode-se ver uma comparação entre as curvas de seção de choque de ionização, a curva integrada do espectro de fotoelétron [9] e o rendimento de ionização. Nota-se que nessa faixa de energia as três curvas são aproximadamente paralelas, indicando que os mesmos processos afetam os três resultados [2].

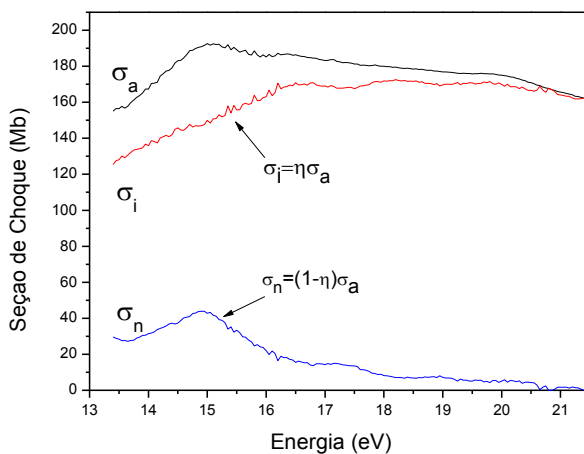


Figura 21: Seção de choque de fotoabsorção, fotoionização e decaimento neutro para a molécula de TMP na faixa de energias entre 13,4 e 21,45 eV.

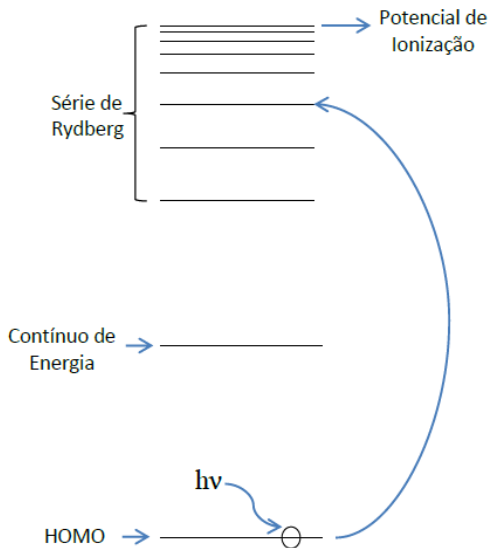


Figura 22: Ilustração do fenômeno observado na análise dos espectros.

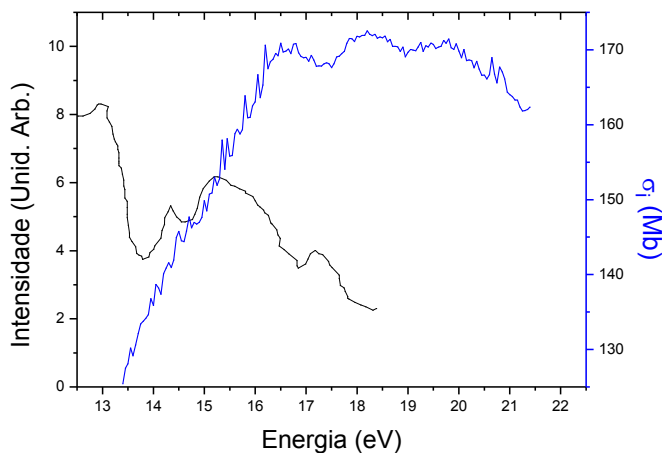


Figura 23: Comparação da seção de choque de ionização com o espectro de fotoelétrons [9].

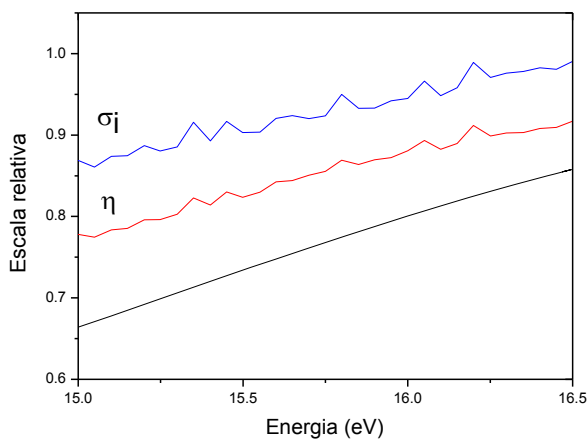


Figura 24: Comparação entre curvas de seção de choque de ionização (curva azul), eficiência de ionização (curva vermelha) e a curva integrada do espectro de fotoelétrons (curva preta) extraída da Ref. [9] para a molécula de TMP.

Como sabemos que o espectro de fotoelétron reflete principalmente a ionização direta, podemos inferir que para esta faixa de energia os processos de ionização ocorrem preferencialmente através deste mecanismo. Nesta afirmação está implícita a consideração de que a intensidade do espectro de fotoelétron é aproximadamente constante para esta faixa de energia, o que deve ser considerado com ressalvas, visto se tratar de uma aproximação bastante grosseira.

3.2. Seções de choque parciais de ionização para a molécula de TMP

Os espectros de massas obtidos para a molécula de TMP podem ser vistos nas figuras 25 e 26. Os tempos de voo (para o espectro obtido a 20 eV), a massa e o assinalamento de cada íon são resumidos na tabela 1. O assinalamento dos íons foi feito com base nos resultados relatados por Bafus et al. [8] que usaram espectrometria de massas de alta resolução. Nesse trabalho o autor aponta a presença dos íons $\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$ e $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$ em lugar dos íons PO_3^+ e HPO_3^+ . Esta diferença não pode ser percebida pelo espectrômetro utilizado nas medidas atuais. Na tabela 2 se observa uma comparação entre as massas dos íons e uma estimativa da resolução em massa do espectrômetro atual. Na tabela fica claro que a diferença entre as massas são menores que a resolução do espectrômetro impossibilitando assim a diferenciação entre os mesmos no presente trabalho.

Para determinarmos as seções de choque parciais de ionização de cada fragmento iônico foram calculadas as áreas de cada pico nos espectros de massa. Os dados brutos foram tratados usando a ferramenta “Spectroscopy” do programa Origin Pro 8. Com esta ferramenta foi

possível traçar a linha base, determinar o início, o máximo e o fim de cada pico, além de determinar a área, centroide, altura e largura a meia altura. Na figura 27 se faz um comparativo entre um espectro de massa bruto e um espectro tratado. Para conferirmos os resultados fornecidos pelo programa, foram determinados manualmente os pontos inicial e final para alguns picos, e assim pudemos calcular a área dos mesmos. Em seguida comparamos os valores de cada área obtidos pelos diferentes meios, e constatamos que os valores apresentavam uma diferença muito pequena. Isso nos mostra que os dados fornecidos pelo programa são confiáveis. Os demais valores (altura, largura a meia altura e máximo) também foram conferidos e constatamos boa concordância.

Tempo de Voo (ns)	Massa (u)	Íon
1451	15,10	CH_3^+
3341	79,09	$\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$
3363	80,14	$\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$
3665	95,14	$\text{CH}_4\text{O}_3\text{P}^+$
3927	109,13	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{P}^+$
3948	110,29	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$
4445	139,73	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$
4454	140,27	$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$

Tabela 1: Massas dos íons determinadas pela Eq. 2.25 e seus assinalamentos conforme Ref. [8]. A unidade de massa atômica (u) equivale a $1,661 \times 10^{-27}$ Kg.

Íon	Massa (u)	Diferença	M_0
PO_3^+	78,97	0,04	0,16
$\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$	79,02		
HPO_3^+	79,98	0,04	
$\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$	80,02		

Tabela 2: Comparação entre as massas dos íons $\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$, PO_3^+ , $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$ e HPO_3^+ . A resolução em massa do espectrômetro também é mostrada.

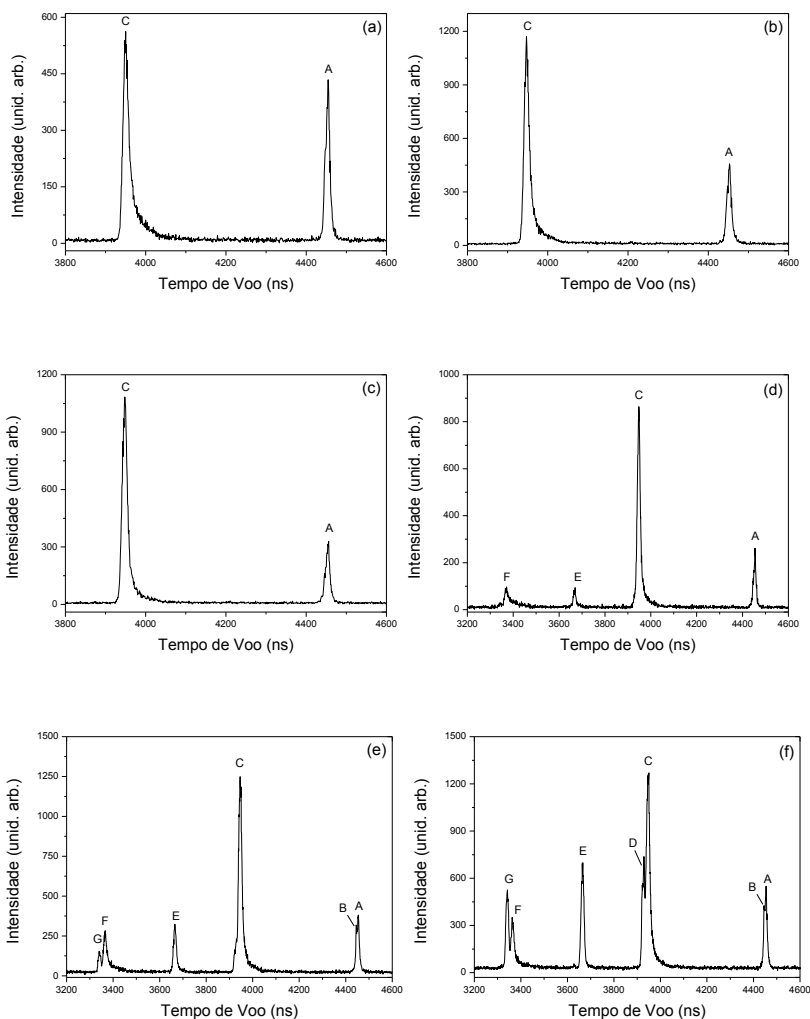


Figura 25: Espectros de massa por tempo de voo obtidos para as energias (a) 12,35 eV; (b) 12,8 eV; (c) 13,4 eV; (d) 14,3 eV; (e) 15,0 eV e (f) 16,4 eV; Assinalamento: (A) $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$; (B) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$; (C) $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$; (D) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{P}^+$; (E) $\text{CH}_4\text{O}_3\text{P}^+$; (F) $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$; (G) $\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$.

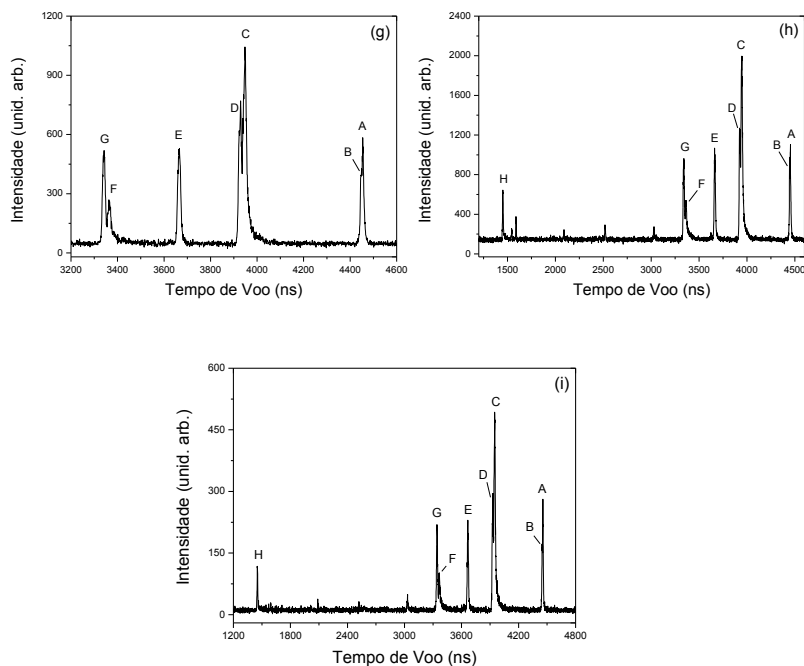


Figura 26: Espectros de massa por tempo de voo obtidos para as energias (g) 18,0 eV; (h) 20,0 eV e (i) 21,35 eV; Assinalamento: (A) $C_3H_9O_4P^+$; (B) $C_3H_8O_4P^+$; (C) $C_2H_7O_3P^+$; (D) $C_2H_6O_3P^+$; (E) $CH_4O_3P^+$; (F) $CH_5O_2P^+$; (G) $CH_4O_2P^+$; (H) CH_3^+ .

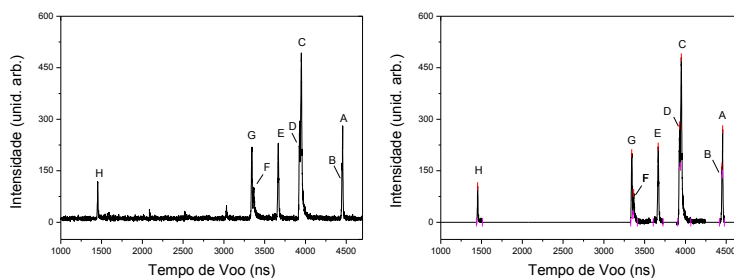


Figura 27: Comparativo entre espectro de massas obtido a 21,35 eV antes de depois do tratamento de dados.

Podemos observar que o início do pico referente ao íon $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{P}^+$ nos espectros com energias 14,3 e 15 eV apresenta uma diferença quando comparamos com espectros de menor energia. Essa diferença pode ser explicada pela presença do íon $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{P}^+$, que tem energia de aparecimento de 14,1 eV [8]. Como o tempo de aquisição dos dados não foi adequado e a sua produção é muito baixa para essas energias não foi possível uma melhor definição do mesmo. Como não podemos fazer a separação entre os picos, ao determinarmos a área do pico referente ao íon $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{P}^+$, teremos um valor superestimado, já que o valor encontrado será a soma de dois picos. Porém, este fato não irá influenciar de forma significativa os resultados, já que o íon $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{P}^+$ tem uma produção muito pequena. Nos espectros com energia igual ou superior a 16,4 eV podemos fazer esta separação, pois o mesmo é produzido em maior quantidade (seção de choque maior) para estas energias, não necessitando de tempos de aquisição muito longos para sua definição. Pelo mesmo motivo não foi possível observar o íon $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$ nos espectros com energia inferiores a 15 eV. Nesses espectros é possível perceber que o lado esquerdo do pico referente ao íon molecular apresenta uma forma que indica a presença de um novo pico, mas devido ao pouco tempo de aquisição não foi possível fazer uma separação.

No espectro obtido a 18 eV o pico do íon $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$ não aparece, mas quando ampliamos o lado esquerdo do pico referente ao íon $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ podemos ver claramente que há um degrau, que associamos ao íon $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$. Para contornar tal problema fizemos uma deconvolução do pico utilizando duas gaussianas, conforme se mostra

na figura 28. Com isso foi possível separar os picos possibilitando uma análise mais precisa dos espectros de massa.

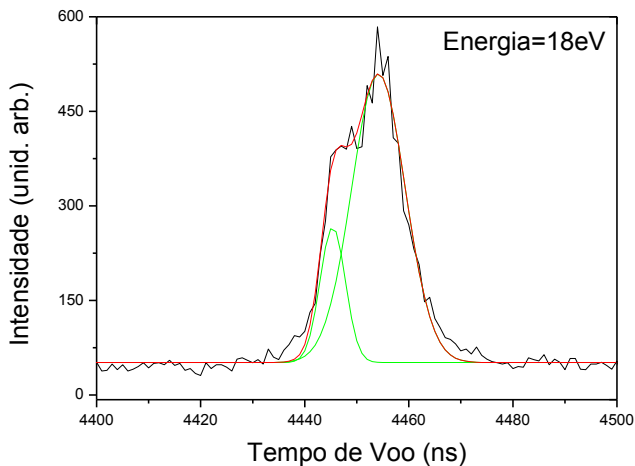


Figura 28: Ajuste de funções gaussianas para o tratamento dos dados referentes aos íons $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$ (139 u) e $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ (140 u).

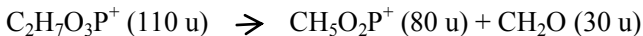
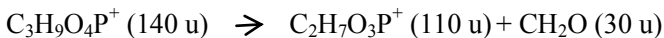
A tabela 3 apresenta os resultados obtidos para as seções de choque parciais de ionização absolutas para a molécula de TMP. Os resultados foram obtidos considerando-se que, para uma energia fixa, a soma das áreas de todos os picos no espectro de massas deve corresponder à seção de choque de ionização total (σ_i).

Energia(eV)	13,4	14,3	15,0	16,4	18,0	20,0	21,35
CH_3^+	-	-	-	-	-	8,69	7,31
$\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$	-	-	5,23	17,99	21,52	18,65	16,59
$\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$	-	13,94	20,59	16,77	17,54	14,50	10,03
$\text{CH}_4\text{O}_3\text{P}^+$	-	5,33	15,28	25,40	21,22	19,64	22,58
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{P}^+$	-	-	-	22,30	29,60	24,70	23,77
$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$	102,88	102,86	88,63	66,95	60,26	61,12	61,21
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}^+$	-	-	5,77	6,818	8,39	9,05	8,31
$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$	22,54	19,43	14,36	13,28	13,25	13,48	12,20

Tabela 3: Seção de choque parcial de ionização, em Mb, para a molécula de TMP.

3.3. Seções de choque e análise dos estados metaestáveis

Ao analisar os espectros de massa é possível constatar que dois picos, referentes aos íons $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$ (80 u) e $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ (110 u), apresentam uma cauda do lado direito que não é observada nos demais. Este comportamento caracteriza a presença de íons metaestáveis [28]. Isso significa que o íon gerado se quebra durante seu percurso durante o tempo de voo. Assim sendo, o íon efetivamente detectado é formado a partir de um íon precursor (metaestável). Nos espectros de massa obtidos constatamos a presença de dois estados metaestáveis associados aos íons $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ (140 u) e $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ (110 u). Esses resultados concordam com os dados relatados previamente por Bafus et al. [8] obtidos através de experimentos com impacto de elétrons de 70 eV. Assim sendo, no caso estudado temos duas rotas de decaimento:



Os estados metaestáveis associados aos íons $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ e $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ decaem, portanto, durante o tempo de voo se fragmentando com a perda de um fragmento neutro CH_2O gerando os íons $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ e $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$, respectivamente, que são efetivamente detectados. Usando o modelo descrito no apêndice A os picos referentes a esses íons foram tratados para a obtenção de informações referentes ao tempo de vida-média desses estados. Para a aplicação do modelo consideramos a hipótese inicial de que os metaestáveis se fragmentam em voo ainda na primeira região de aceleração. Nas figuras 29, 30 e 31 mostram-se os ajustes efetuados nos dados referentes ao íon $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$, enquanto que nas figuras 32 e 33 mostram-se os ajustes efetuados nos dados referentes ao íon $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$.

Pelas figuras pode-se perceber que foi obtido um bom ajuste dos dados experimentais. Entretanto, observa-se nas figuras 32 e 33 uma qualidade inferior do ajuste quando comparamos com os ajustes mostrados nas figuras 29 a 31. Essa diferença está ligada a intensidade dos picos. Como o pico referente ao íon de massa 80 u é menos intenso que o pico de massa 110 u, isso o torna mais suscetível à presença da linha base. Por este motivo no momento de fazer o ajuste em espectros com energias superiores a 16,4 eV foi fixado um intervalo (baseado nos valores obtidos inicialmente) no qual o parâmetro referente a meia vida do íon pudesse variar, pois se esta medida não fosse adotada obteríamos

valores muito dispersos para estes espectros, já que a linha base está alterando a calda do pico, que é justamente a parte que contém a informação desejada.

As tabelas 4 e 5 resumem os dados obtidos para as vidas médias com suas respectivas incertezas, além do parâmetro fornecido pelo programa de ajuste mostrando a qualidade do resultado. Analisando os valores apresentados de R^2 na tabela podemos verificar que o ajuste foi bom, e que os valores de τ são menores que o tempo que o íon $C_3H_9O_4P^+$ permanece na primeira região de extração, calculado em 490 ns. Esse valor foi calculado considerando as tensões de trabalho usadas no espectrômetro de massa e aplicando as equações de Wiley & MacLaren. Isso mostra que a hipótese feita de que a fragmentação do metaestável ocorre dentro da primeira região de extração é bastante razoável.

Observando as tabelas 4 e 5 nota-se uma baixa dispersão nos resultados das vidas-médias em função da energia do fóton. Assim sendo, considerando, por exemplo, o íon $C_3H_9O_4P^+$, não é possível dizer dentro das incertezas experimentais que são formados diferentes estados metaestáveis em função da energia de excitação. Considerando, portanto, para cada metaestável, a média dos resultados em função da energia do fóton, estimamos os valores de τ como sendo de (152 ± 6) ns e (248 ± 30) ns para os fragmentos $C_3H_9O_4P^+$ e $C_2H_7O_3P^+$, respectivamente.

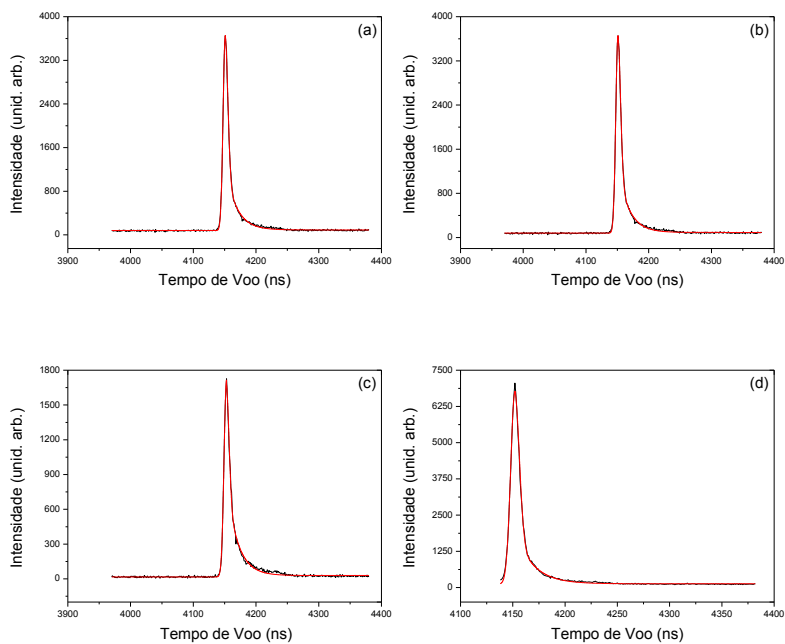


Figura 29: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $C_2H_7O_3P^+$ utilizando o modelo proposto. (a) 12,35 eV; (b) 12,8 eV; (c) 13,4 eV; (d) 14,3 eV.

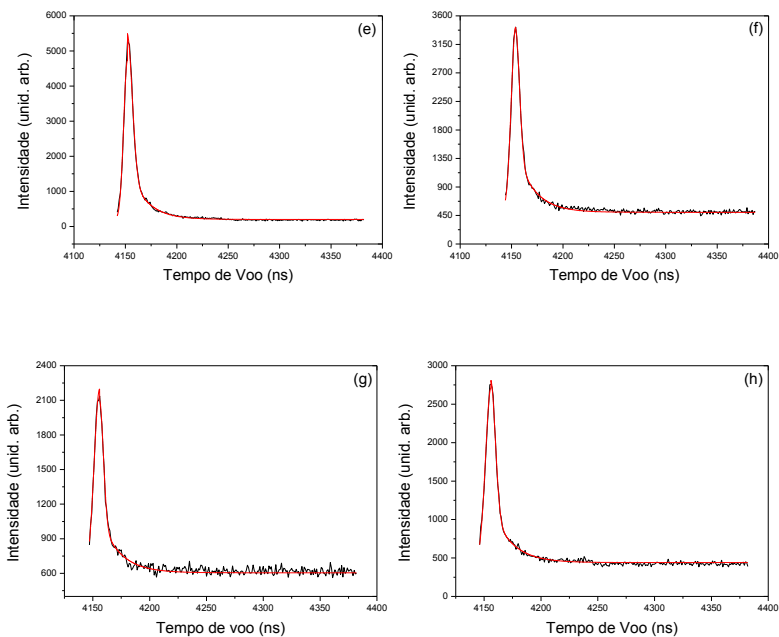


Figura 30: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ utilizando o modelo proposto. (e) 15,0 eV, (f) 16,4 eV; (g) 17,0 eV; (h) 18,0 eV.

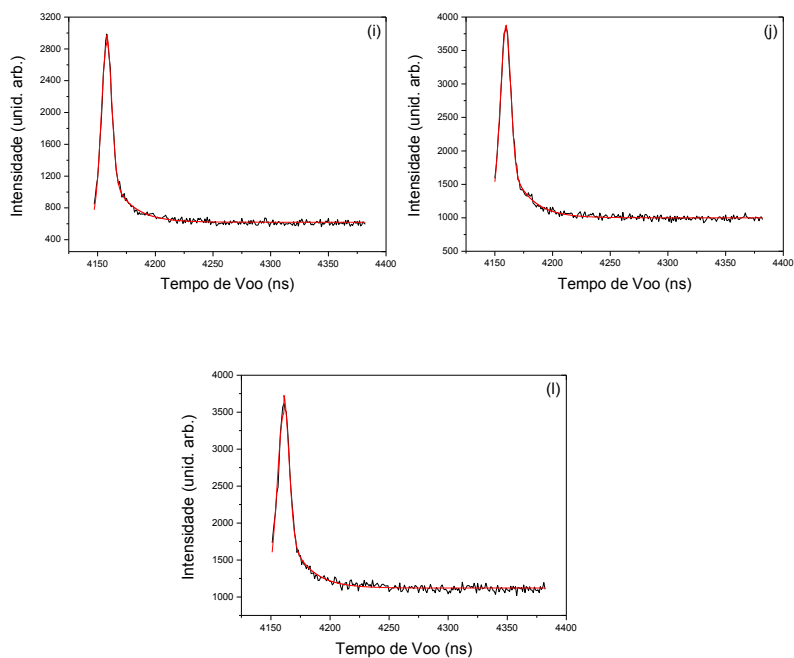


Figura 31: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ utilizando o modelo proposto. (i) 19,0 eV; (j) 20,0 eV; (k) 21,35 eV.

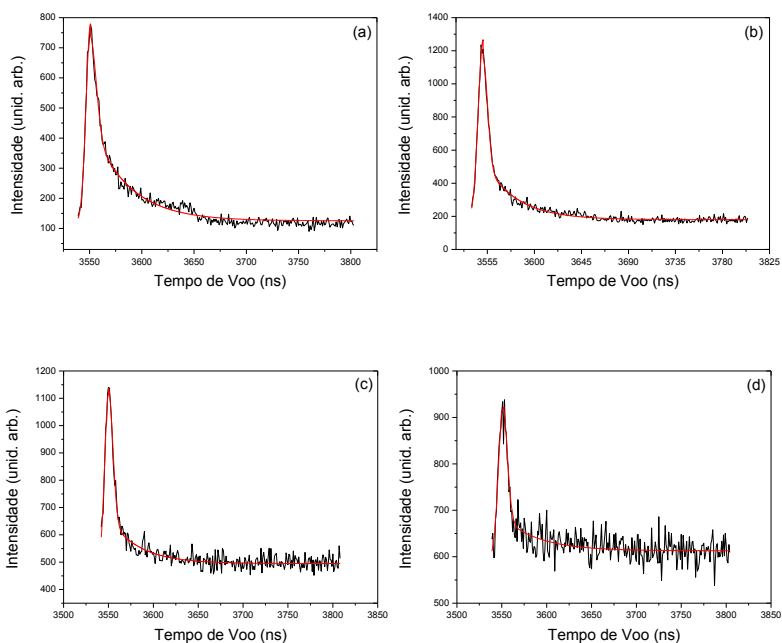


Figura 32: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$ utilizando o modelo proposto. (a) 14,3 eV; (b) 15,0 eV; (c) 16,4 eV; (d) 17,0 eV.

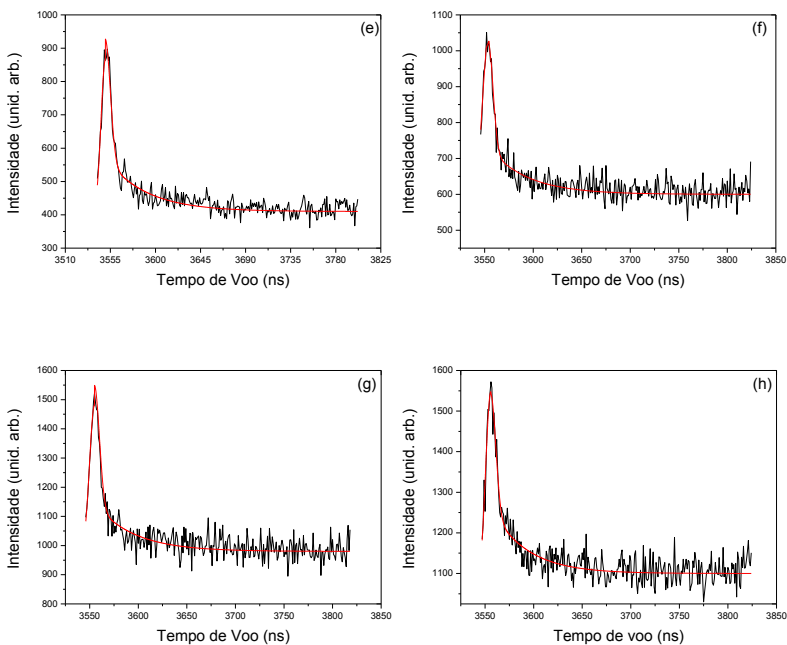


Figura 33: Ajuste efetuado no pico referente ao íon $\text{CH}_5\text{O}_2\text{P}^+$ utilizando o modelo proposto. (e) 18 eV; (f) 19,0 eV; (g) 20,0 eV e (h) 21,35 eV.

Energia(eV)	τ (ns)	$\Delta\tau$ (ns)	R^2
12,3	152,8	3,1	0,99
12,8	152,9	3,1	0,99
13,4	153,0	2,7	0,99
14,3	149,6	4,2	0,99
15,0	150	3,3	0,99
16,4	154,6	5,1	0,99
17,0	148,5	10,8	0,98
18,0	152,5	6,9	0,99
19,0	153,8	7,8	0,99
20,0	152,6	5,9	0,99
21,3	154,9	8,7	0,99
$\tau= 152,3 \text{ ns } \Delta\tau= 5,6 \text{ ns } (3,7\%)$			

Tabela 4: Tempo de vida média do íon metaestável $C_3H_9O_4P^+$ (140 u).

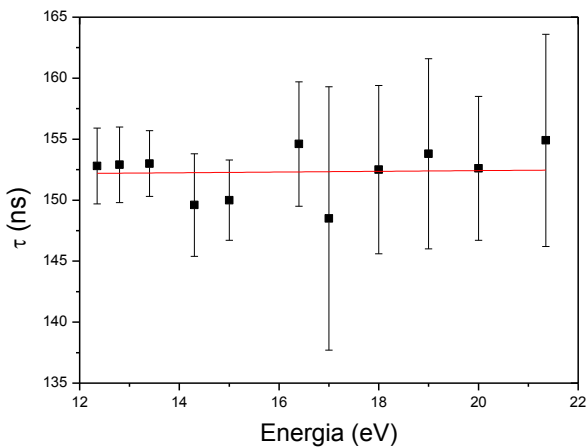


Figura 34: Tempo de vida média do íon metaestável $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ (140 u).

Energia (eV)	τ (ns)	$\Delta\tau$ (ns)	R^2
14,3	240,9	8,7	0,98
15,0	209,1	7,7	0,99
16,4	229,3	22,0	0,95
17,0	270,0	80,7	0,81
18,0	270,0	21,3	0,93
19,0	270,0	34,3	0,88
20,0	250,0	34,5	0,86
21,3	245,5	31,2	0,87
$\tau= 248,1\text{ns}$ $\Delta\tau=30,1$ ns (12%)			

Tabela 5: Tempo de vida média do íon metaestável $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ (110 u).

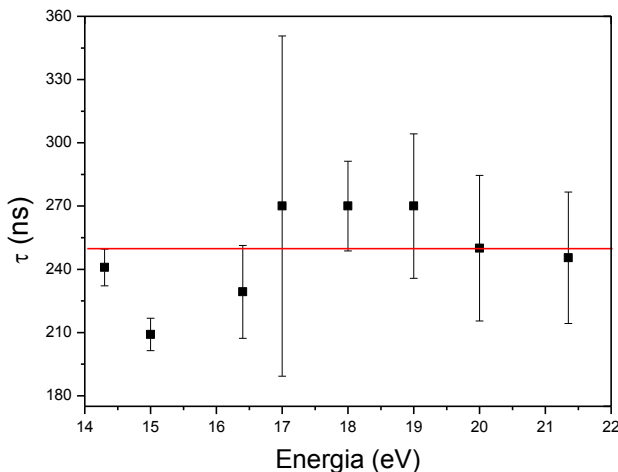


Figura 35: Tempo de vida média do íon metaestável $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$ (110 u).

As tabelas 7 e 8 apresentam os valores das larguras à meia altura dos picos ajustados com suas respectivas incertezas. Sabemos que os picos são convoluções de gaussianas (referentes aos íons estáveis e metaestáveis) e que as mesmas estão centradas nos tempos de chegada de cada íon. Pelo fenômeno estudado sabemos que haverá um número maior de íons chegando à direita do pico, assim a gaussiana da direita terá uma largura à meia altura maior, já que a largura a meia altura da gaussiana resultante é dada por:

$$w^2 = w_1^2 + w_2^2 + w_3^2 + w_4^2 + \cdots + w_{n-1}^2 + w_n^2$$

Onde w_i são as larguras a meia altura de cada gaussiana convoluida. As gaussianas que convoluem no lado esquerdo do pico são

predominantemente referentes aos íons estáveis, e o lado direito além dos estáveis (mesma quantidade que do lado esquerdo) ainda apresenta contribuição significativa dos íons metaestáveis. Por esta razão a largura a meia altura da gaussiana que representa o lado esquerdo é menor que a do lado direito. Isso pode ser percebido analisando a tabela 6.

A partir de 14,3 eV podemos observar que os valores de w_2 aumentam. Isso pode ser explicado pela presença do íon 109, que possui energia de aparecimento em torno de 14,1 eV. Como neste espectro não tivemos boa resolução do espectrômetro não foi possível conseguir uma boa separação entre os picos. Por este motivo houve a superposição dos picos dos íons de massas 109 u e 110 u (o mesmo acontece com os picos dos íons de massas 79 u e 80 u) sendo que o parâmetro w_2 nos mostra este fato.

Energia (eV)	w_1	erro	w_2	erro
12,35	8,50	0,06	6,99	0,02
12,8	8,50	0,05	6,99	0,03
13,4	8,35	0,04	7,85	0,05
14,3	8,71	0,05	8,05	0,04
15,0	9,53	0,08	7,31	0,05
16,4	7,60	0,12	8,62	0,07
17,0	6,64	0,21	9,61	0,15
18,0	7,90	0,13	9,52	0,08
19,0	8,21	0,14	9,74	0,09
20,0	7,75	0,11	10,40	0,09
21,35	8,65	0,15	11,34	0,16

Tabela 6: Valores da largura a meia altura obtidos para o pico de massa 110 u.

Energia (eV)	w_1	erro	w_2	erro
14,3	11,12	0,49	8,63	0,16
15,0	8,52	0,22	9,47	0,11
16,4	9,73	0,39	8,40	0,26
17,0	10,07	0,83	9,29	1,05
18,0	10,00	0,43	8,79	0,37
19,0	9,26	0,69	11,97	0,76
20,0	10,05	0,73	10,37	0,60
21,35	10,22	0,89	11,03	0,56

Tabela 7: Valores da largura a meia altura para o pico de massa 80 u.

Como dito acima os valores de w_1 apresentam grande contribuição oriunda dos íons metaestáveis e w_2 apresenta uma contribuição pouco significativa dos íons metaestáveis. Por esta razão usamos w_2 para traçar gaussianas com o objetivo de fazer a separação entre íons estáveis e metaestáveis. Porém, o valor utilizado para traçar a gaussiana foi a média dos valores obtidos dos espectros que apresentam nenhuma ou a menor influência possível do íon imediatamente anterior (para o pico de massa 110 u será a média dos 3 primeiros valores e para o pico de massa 80 u apenas o primeiro valor). Ressalta-se que a gaussiana traçada terá a mesma amplitude que o pico do espectro medido. Isso faz com que ao fazermos a separação entre estáveis e metaestáveis iremos perder informação a cerca da contribuição de íons metaestáveis que levam pouco tempo para decair, ou seja, teremos informação apenas sobre os íons que contribuem para a calda do pico.

Com isso os valores de seção de choque que serão obtidos a partir deste procedimento terão seus valores inferiores ao real, mas não poderemos dizer qual será essa diferença. Assim sendo, estaremos obtendo apenas uma estimativa para os valores das seções de choque. As figuras 36, 37 e 38 mostram os resultados obtidos.

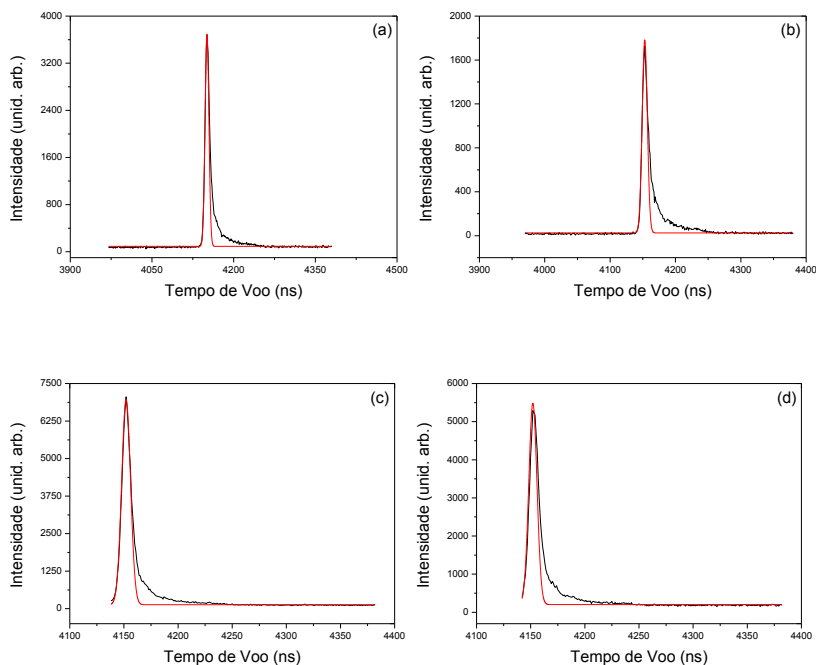


Figura 36: Separação do íon de massa 110 u proveniente do metaestável de massa 140 u do íon estável de massa 110 u, para as energias (a) 12,8 eV; (b) 13,4 eV; (c) 14,3 eV; (d) 15,0 eV.

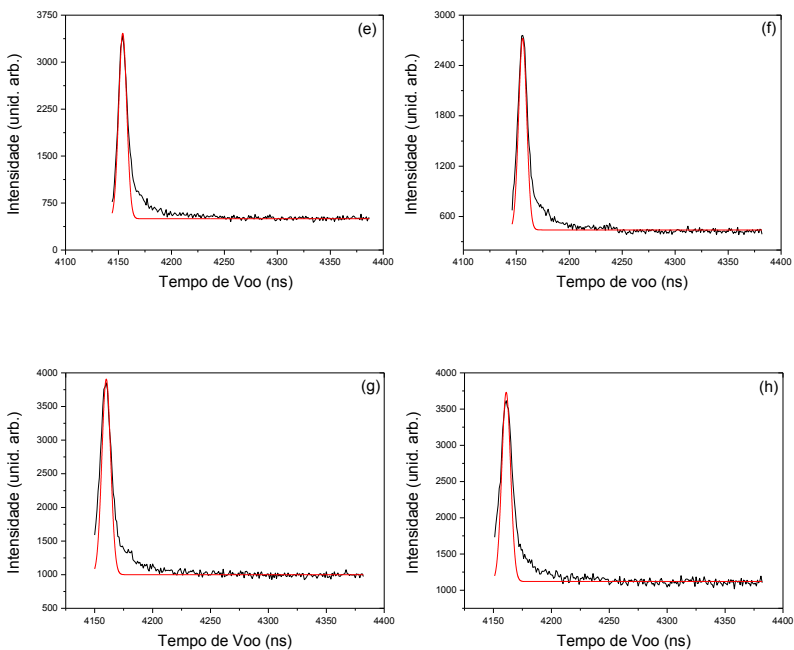


Figura 37: Separação do íon de massa 110 u proveniente do metaestável de massa 140 u do íon estável de massa 110 u, para as energias (e) 16,4 eV; (f) 18,0 eV; (g) 20,0 eV e (h) 21,35 eV.

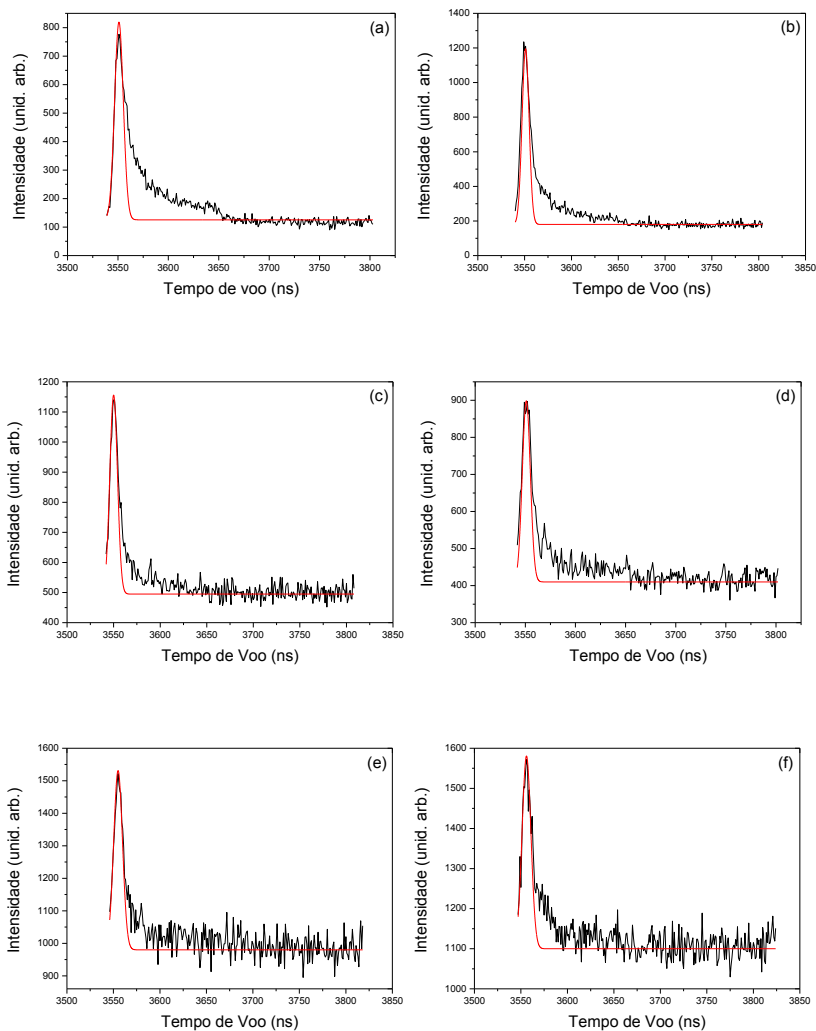


Figura 38: Separação do íon de massa 80 u proveniente do metaestável de massa 110 u do íon estável de massa 80 u, para as energias (a) 14,3 eV; (b) 15,0 eV; (c) 16,4 eV; (d) 18,0 eV; (e) 20,0 eV e (f) 21,35 eV.

Como descrito na seção anterior, foram determinadas as seções de choque parciais de ionização. Fazendo uso do procedimento descrito acima e considerando as seções de choque parciais obtidas conseguimos ter uma boa estimativa das contribuições para as seções de choque devidas aos estados estáveis e metaestáveis. Essa estimativa foi feita considerando a diferença das áreas dos picos e das gaussianas traçadas. A tabela 8 resume os dados obtidos e os resultados também podem ser observados na figura 39.

Energia	$\sigma_{\text{estável}}$	$\sigma_{\text{metaestável}}$	$\sigma_{\text{estável}}$	$\sigma_{\text{metaestável}}$
(eV)	140 u	140 u	110 u	110 u
13,4	58,7	44,1	-	-
14,3	59,6	43,2	10,9	3,0
15,0	62,2	26,4	15,4	5,1
16,4	56,8	10,0	15,5	1,1
18,0	52,8	7,4	16,2	1,3
20,0	52,8	7,0	14,0	0,1
21,35	56,5	4,6	9,7	0,3

Tabela 8: Valores de seção de choque parciais, em Mb, para os íons estáveis e metaestáveis de massas 140 u e 110 u, respectivamente.

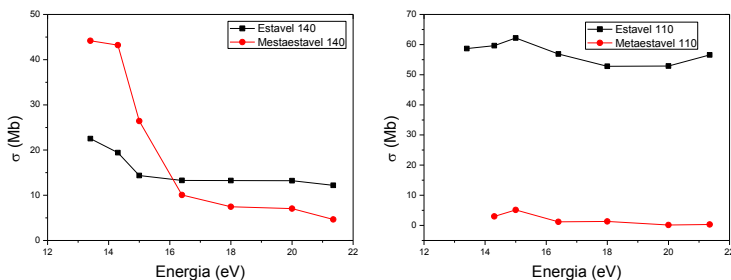


Figura 39: Comparação entre as seções de choque dos íons estáveis e metaestáveis de massas 140 u e 110 u, respectivamente.

Como dito anteriormente este procedimento exclui a contribuição dos íons metaestáveis que apresentam um tempo pequeno de decaimento, ou seja, os valores de seção de choque apresentados na tabela 8 e figura 39 são um limite inferior. Mas o comportamento obtido corresponde com a realidade. Analisando o comportamento apresentado na figura 39, podemos ver claramente que para energias até 16 eV é mais provável a formação do íon molecular metaestável, sendo que a partir desta energia essa tendência se inverte, porém os valores de seção de choque não apresentam uma diferença significativa. Já quando observamos o íon de massa 110 u para toda faixa de energia a formação de um íon estável é muito mais provável que a formação de um íon metaestável de mesma massa. Isso pode ser explicado pelo número de etapas que serão necessárias para emitir o excesso de energia. No caso do íon molecular temos apenas uma única etapa de emissão do excesso de energia, sendo que para o caso do íon metaestável de massa 110 u precisamos de 2 etapas de decaimento, o que intuitivamente é bem menos provável.

Na figura 40 comparamos o comportamento da seção de choque de produção de íons metaestáveis e de decaimento neutro. A partir dessa comparação podemos inferir que a origem de ambos pode ser a mesma, ou seja, íons metaestáveis têm sua origem em estados de Rydberg superexcitados, o que implica que este tipo de íon representa a autoionização.

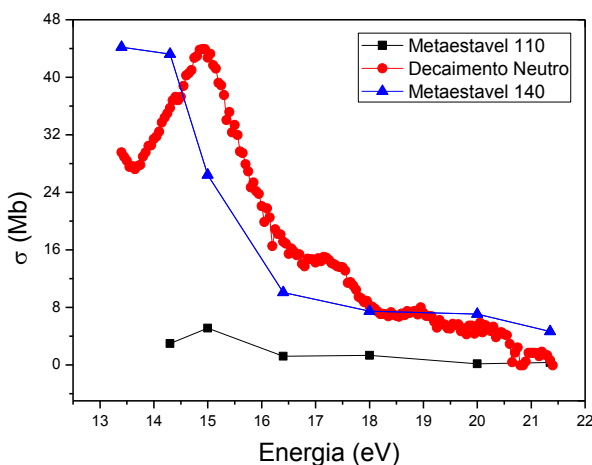


Figura 40: Comparação entre as seções de choque de íons metaestáveis e de decaimento neutro.

Com esta hipótese podemos fazer uma separação entre o que é proveniente da ionização direta e o que é da autoionização e assim obter alguns resultados que possamos confrontar com dados experimentais disponíveis na literatura, testando a validade da hipótese apresentada. Na figura 41 apresentamos os resultados obtidos. Foi possível determinar as quantidades relativas de cada processo para as energias em que foram obtidos espectros de massa, particularmente para as

energias em que conseguimos fazer a separação entre íons estáveis e metaestáveis. A tabela 9 resume os dados obtidos e a tabela 10 mostra a contribuição da autoionização para o processo de ionização total.

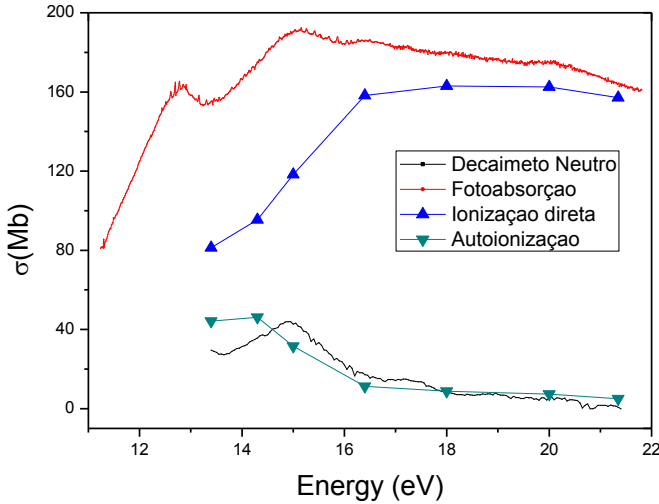


Figura 41: Seções de choque de fotoabsorção, decaimento neutro, autoionização e ionização direta. A separação entre os dois últimos processos foi feita segundo a interpretação dada no texto.

Na figura 42 apresentamos uma comparação da taxa de crescimento da ionização direta (inclinação da curva integrada do espectro de fotoelétron [9]) com a taxa de crescimento da ionização total (inclinação da curva de seção de choque de ionização total). Os dados foram normalizados para fazermos esta comparação. As taxas de crescimento encontradas estão presentes na figura. Podemos observar que a taxa de crescimento da ionização total corresponde

aproximadamente a 67% da taxa de crescimento da ionização direta, o que indica que a taxa com que a autoionização cai é de cerca de 30%. Os dados apresentados na tabela 1 mostram que esta queda esta em torno de 30%. Considerando que o espectro de fotoelétron foi digitalizado para que pudéssemos ter acesso aos dados, podemos dizer que temos uma boa concordância. Deve-se ter em mente que em nossa análise consideramos que a intensidade do espectro de fotoelétron não muda significativamente com a energia do fóton, o que a princípio, é uma aproximação bastante grosseira.

Energia (eV)	% Autoionização	% Decaimento Neutro	% Ionização Direta
13,4	28,5	19,0	52,5
14,3	26,0	20,1	53,9
15,0	16,3	22,1	61,6
16,4	6,0	9,1	84,9
18,0	4,8	4,5	90,7
20,0	4,2	2,9	92,9
21,35	3,0	0,3	96,7

Tabela 9: Porcentagens de autoionização, decaimento neutro e ionização direta, obtidas através da interpretação dada neste trabalho.

Energia (eV)	%AI
13,4	35,2
14,3	32,6
15,0	21,0
16,4	6,6
18,0	5,1
20,0	4,3
21,35	3,0

Tabela 10: Porcentagem de autoionização (AI) em relação ao processo de ionização total.

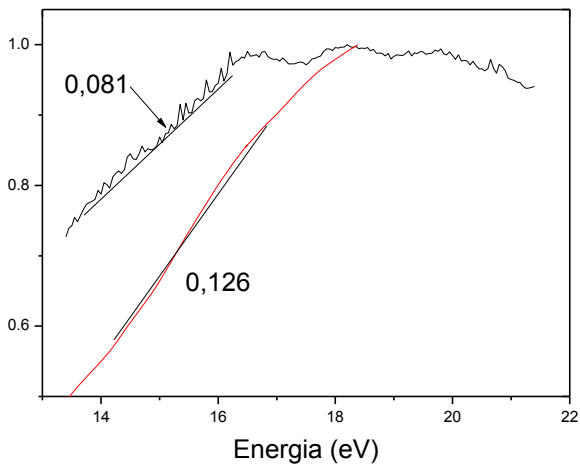


Figura 42: Comparação entre a taxa de crescimento da ionização direta, extraída do espectro de fotoelétrons [9] e da seção de choque de ionização total.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi apresentado um estudo experimental sobre a interação de fótons na região de energia do ultravioleta de vácuo com a molécula de trimetil fosfato. Foram obtidos dados inéditos para as seções de choque de fotoabsorção e o rendimento de ionização na faixa de energia entre 12,0 e 21,45 eV usando uma dupla câmara de ionização. A partir desses dados as seções de choque de ionização e de decaimento neutro também foram determinadas. Adicionalmente, as seções de choque parciais de ionização para energias selecionadas foram obtidas através de espectrometria de massa por tempo de voo. Os dados experimentais foram obtidos usando radiação síncrotron disponível na linha de luz TGM do LNLS.

Nos espectros de massa obtidos constatamos a presença de dois estados metaestáveis associados aos íons $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ e $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$. Esses resultados concordam com os dados relatados previamente por Bafus et al. [8] obtidos através de experimentos com impacto de elétrons de 70 eV. Entretanto, nenhuma tentativa foi feita por esses autores para determinar a taxa de decaimento desses estados. Para investigar em maiores detalhes as propriedades dos metaestáveis foi proposto um modelo simplificado para fazer o ajuste dos picos presentes nos espectros de massa. Com isso foi possível estimar a vida média além de quantificar a formação desses estados. As vidas médias estimadas foram (152 ± 6) ns e (248 ± 30) ns para os fragmentos $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}^+$ e $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}^+$, respectivamente.

A partir dos dados obtidos para as seções de choque parciais de ionização e usando os resultados dos ajustes realizados com o modelo proposto foi possível estimar a contribuição tanto dos íons estáveis quanto dos metaestáveis para a seção de choque de ionização. Fazendo a comparação entre o comportamento da seção de choque de decaimento neutro e de formação de íons metaestáveis, foi sugerido que a formação deste tipo de íon passa por um estado superexcitado, ou seja, a ionização direta produz apenas íons estáveis. Entretanto, maiores estudos certamente são necessários para uma conclusão sobre esse assunto.

Concluimos com o exposto acima que foram obtidos dados experimentais inéditos e bastante significativos para o estudo da fotoabsorção em moléculas de TMP. Como perspectivas para trabalhos futuros tem-se a comparação dos resultados obtidos com cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica para que sejam melhores compreendidos os processos físicos envolvidos nos fenômenos estudados. Além disso, a realização de novas medidas como, por exemplo, a obtenção do espectro de fluorescência nesta mesma faixa de energia, podem trazer informações mais detalhadas sobre os processos de decaimento neutro. Outra técnica experimental bastante útil é a espectroscopia de fotoelétrons limiares que pode trazer informações valiosas sobre os processos de autoionização [1].

REFERÊNCIAS

- [1] HANDBOOK ON SYNCHROTRON RADIATION, Vol. 2, edited by G. V. Marr, Elsevier Science Publishers B.V., 1987.
- [2] BERKOWITZ, J.; *Physics Essays*, 13, 23, 248-255, (2000).
- [3] HATANO, Y.; *Physics Reports*, 313, 109-1069, (1999).
- [4] HILBORN, R. C.; *Am. J. Phys.* 50, 982–986 (1982).
- [5] BERKOWITZ J. 1979 *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*. New York: Academic.
- [6] SANCHE, L; *Eur. Phys. J. D*; 35, 367, (2005).
- [7] BOUDAIFFA, B.; CLOUTIER, D.; HUNTING, D.; HUELS, A; SANCHE, L; *Science*, 287, 1658, (2000).
- [8] BAFUS, D. A.; GALLEGOS, E. J.; KISER, R. W.; *The Journal of Physical Chemistry*; 70, 8, 2614-2619, (08/1966).
- [9] KIM, H. S.; YU, M.; JIANG, Q.; LEBRETON, P. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 115, 6169-6183, (1993).
- [10] <www.lnls.br>
- [11] CAVASSO FILHO, R. L.; HOMEM, M. G. P.; FONSECA, P. T.; DE BRITO, A. N.; *Review of Scientific Instruments*, 78, 115104, (2007).
- [12] CAVASSO FILHO, R. L.; HOMEM, M. G. P.; LANDERS, R.; DE BRITO, A. N.; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 144–147, 1125–1127 (2005).
- [13] LANGHALS, H.; ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F. H.; *Acta Hydromichimica et Hydrobiologica*; 28, 6, 329-332, (12/2010).
- [14] SAMSON, J. A. R; HADDAD, G. N.; *Journal of the Optical Society of America*, 64, 1, 47-54, (01/1974).

[15] SAMSON, J. A. R.; YIN, L.; *J. Opt. Soc. Am. B*, 6, 12, 2326-2333, (12/1989).

[16] ROBERT, W.; CARLSON, H. S.; OGAWA, E.; PHILLIPS, D. L.; JUDGE, *Applied Optics*, 23, 14, (15/7/1984).

[17] GRACE H. HO, MING S. LIN, YUAN L. WANG, TEN W. CHANG, *Journal of Chemical Physics*, 109, 14, 5868-5879, (8/10/1998).

[18] RABUS, H.; PERSCH, V.; ULM, G.; *Applied Optics*, 36, 22, 5421-5440 (1/08/1997).

[19] RICHTER, M.; GOTTWALD, A.; KROTH, U.; SOROKIN, A. A.; *Applied Physics Letters*, 83, 14, 2970-2972, (6/10/2003).

[20] SAITO, T.; ONUKI, H.; *Metrologia*; 32, 525-529, (1995/1996).

[21] HOMEM, M. G. P.; IZA, P.; FARENZENA, L. S.; CAVASSO-FILHO, R. L.; LEE, M. T.; IGA, I.; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*; 42, 235204, (2009).

[22] SOUZA, L. M. *Aplicações da Espectrometria de Massa e da Cromatografia Líquida na Caracterização Estrutural de Biomoléculas de Baixa Massa Molecular*. 2008. 182. F. Tese (Doutorado em Bioquímica). Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

[23] WILEY, W. C.; MCLAREN, I. H.; *Rev. Sci. Instrum.* 26, 1150 (1955).

[24] BURMEISTER, F.; COUTINHO, L.H.; MARINHO, R.R.T.; HOMEM, M.G.P.; DE MORAIS, M.A.A.; MOCELLIN, A.; BJÖRNEHOLM, O.; SORENSEN, S.L.; FONSECA, P.T.; LINDGREN, A.; NAVES DE BRITO, A.; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*; 180, 6-13, (2010).

[25] www.fastcomtec.com

- [26] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Fundamentos de Física, sexta edição, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002, 227 f. (volume 2).
- [27] CHAN, W. F.; COOPER, G.; GUO, G.; BURTON, G. R.; BRION, C. E.; *Phys. Rev. A*, 46, 149, (1992).
- [28] PONCIANO, C. R.; DA SILVEIRA, E. F.; *J. Phys. Chem. A*; 106, 10139-10143, (2002).

APÊNDICE A – MODELO PARA ANÁLISE DOS ÍONS METAESTÁVEIS

Uma molécula ao absorver um fóton com energia superior ao primeiro potencial de ionização pode ser levada a um estado iônico com uma probabilidade expressa pelo rendimento de ionização. Entre os possíveis canais de ionização a molécula pode ser levada a um estado iônico dissociativo. A figura 43 ilustra esse processo. Quando ocorre a formação de um estado metaestável (figura 43a) o íon irá dissociar espontaneamente a uma taxa de decaimento tipicamente da ordem de 10^7 s^{-1} . A figura 43b mostra outra possibilidade, na qual o íon será excitado para um estado em que não há uma barreira de potencial, ou seja, nessa situação o decaimento ocorre de maneira mais eficiente quando comparada com o caso anterior, sendo a taxa de dissociação da ordem de 10^{13} s^{-1} .

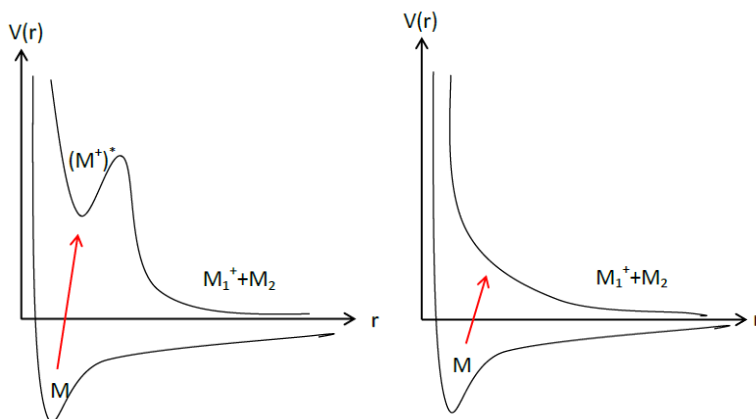


Figura 43: Comparação esquemática entre a excitação de uma molécula para um estado metaestável (a) e para um estado estável (b).

Experimentalmente a formação de estados iônicos dissociativos metaestáveis pode ser observada em espectrometria de massas por tempo de voo (TOF). Neste tipo de experimento é feita uma medida do tempo que um íon leva para percorrer a distância entre sua posição de formação e a posição onde se encontra o detector de íons. Os íons que são formados pelo segundo processo (íons estáveis) são acelerados por um tempo maior, ou seja, sua velocidade será maior. Como consequência levará um tempo menor para percorrer tal distância. Por outro lado, os íons formados pelo primeiro processo, são acelerados inicialmente com uma massa maior (massa do íon metaestável ou precursor), ou seja, terão uma menor aceleração inicial, consequentemente uma velocidade final menor acarretando um tempo de voo maior. Essa diferença de comportamento é evidente em picos que apresentam contribuição de íons metaestáveis, pois a parte final destes picos irá apresentar uma calda com aparência de um decaimento exponencial.

Para analisarmos a forma do pico referente ao íon metaestável e retirar informações como o tempo médio que estes íons levam para se fragmentar, ou seja, o tempo de vida média (τ), vamos assumir [28]:

- Não ocorrência de colisão durante o voo;
- A fragmentação se dá de forma isotrópica e aleatória;
- A probabilidade de fragmentação por unidade de tempo é constante.

A primeira hipótese nos garante que a fragmentação será um processo espontâneo, decorrente apenas do excesso de energia, e as demais nos garantem que o campo não irá influenciar na fragmentação

no caso de moléculas polares [28]. Fazendo essas considerações podemos escrever o número de íons precursores como:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{A1})$$

A taxa de dissociação em um dado tempo de fragmentação t_f , ou seja, a taxa de fragmentação, é dada por:

$$n_f(t_f) \equiv -\frac{dN}{dt_f} = \frac{N_0}{\tau} e^{-\frac{t_f}{\tau}} \quad (\text{A2})$$

É sabido que durante a fragmentação é liberada certa quantidade de energia (Q) que irá alterar as velocidades iniciais dos novos fragmentos. Porém, não levaremos isso em consideração já que essa quantidade de energia é muito pequena quando comparada com o ganho de energia total. Além disso, sabemos que forma de cada pico presente no espectro de massa por tempo de voo é dada pela variação da taxa de detecção em função do tempo T (tempo total de voo). Fazendo $Q=0$, o número de fragmentos produzidos no intervalo t_f e t_f+dt_f que alcançam o detector no intervalo T e $T+dT$ é dado por [28]:

$$n(T)dT = \epsilon n_f(t_f) dt_f \quad (\text{A3})$$

Assim sendo, a forma do pico pode ser expressa por:

$$n(T) = \epsilon \frac{N_0}{\tau} e^{-\frac{t_f}{\tau}} \frac{dt_f}{dT} \quad (\text{A4})$$

onde ε é uma constante ligada a eficiência do espectrômetro, e N_0 é a quantidade de íons precursores no instante inicial. Para determinar $t_f(T)$ faremos uso das equações de Wiley & McLaren [23]. Dessa forma, considerando que a energia inicial do íon seja nula e que a fragmentação ocorra na primeira região de extração:

1. Tempo entre a formação do íon e a fragmentação:

$$T_f = 1,02 * \frac{\sqrt{2m}}{qE_s} \sqrt{E_s q z_f} \quad (A5)$$

2. Tempo entre a fragmentação e a primeira grade de extração:

$$T_s = 1,02 * \frac{\sqrt{2m^+}}{qE_s} \left[\sqrt{E_s q (s_0 - z_f) + E_s q z_f} - \sqrt{E_s q z_f} \right] \quad (A6a)$$

$$T_s = 1,02 * \frac{\sqrt{2m^+}}{qE_s} \left(\sqrt{E_s q s_0} - \sqrt{E_s q z_f} \right) \quad (A6b)$$

3. Tempo para atravessar a segunda região de campo:

$$T_d = 1,02 \frac{\sqrt{2m^+}}{qE_d} \left(\sqrt{E_d q d + E_s q s_0} - \sqrt{E_s q s_0} \right) \quad (A7)$$

4. Tempo para atravessar a região livre de campo:

$$T_D = 1,02 \frac{\sqrt{2m^+} D}{2\sqrt{E_d q d + E_s q s_0}} \quad (A8)$$

5. Tempo total de voo:

$$T = T_f + T_s + T_d + T_D \quad (A9)$$

Na derivação da Eq. A6b a partir da Eq. A6a consideramos que durante a fragmentação a energia cinética inicialmente adquirida pelo íon metaestável é inteiramente transferida para o fragmento iônico durante a dissociação. Essa aproximação a princípio é bastante grosseira, mas simplifica enormemente as equações finais. Assim sendo, como resultado da aplicação dessas equações obteremos apenas uma estimativa das vidas-médias dos estados metaestáveis, sendo que os resultados devem ser analisados com isso em mente.

O tempo total de voo será, portanto, dado por:

$$\begin{aligned}
 T = & 1,02 * \frac{\sqrt{2m}}{qE_s} \sqrt{E_s q z_f} + 1,02 * \frac{\sqrt{2m^+}}{qE_s} \left(\sqrt{E_s q s_0} - \sqrt{E_s q z_f} \right) \quad (A10) \\
 & + 1,02 \frac{\sqrt{2m^+}}{qE_d} \left(\sqrt{E_d q d + E_s q s_0} - \sqrt{E_s q s_0} \right) \\
 & + 1,02 \frac{\sqrt{2m^+} D}{2\sqrt{E_d q d + E_s q s_0}}
 \end{aligned}$$

Considerando T_m , o tempo que um íon estável (de massa m^+) demoraria para chegar ao detector, temos que:

$$\begin{aligned}
 T_m = & 1,02 * \frac{\sqrt{2m^+}}{qE_s} \left(\sqrt{E_s q s_0} \right) \quad (A11) \\
 & + 1,02 \frac{\sqrt{2m^+}}{qE_d} \left(\sqrt{E_d q d + E_s q s_0} - \sqrt{E_s q s_0} \right) \\
 & + 1,02 \frac{\sqrt{2m^+} D}{2\sqrt{E_d q d + E_s q s_0}}
 \end{aligned}$$

Assim sendo, podemos reescrever o tempo de voo total como:

$$T - T_m = T_f \left(1 - \sqrt{\frac{m^+}{m}} \right) \quad (\text{A12})$$

Com isso, podemos escrever a forma do pico dada pela Eq. A4 como:

$$n(T) = \epsilon \frac{N_0}{\tau} \frac{1}{1 - \sqrt{\frac{m^+}{m}}} e^{\frac{-(T-T_m)}{\left(1 - \sqrt{\frac{m^+}{m}}\right)\tau}} \quad (\text{A13})$$

A figura 44 mostra como os tempos T_f e T_s variam quando consideramos diferentes posições de fragmentação (z_f), para o íon metaestável de massa 140 u. Podemos observar o comportamento esperado. Quando z_f é nulo temos T_f nulo e T_s igual a 0,4001 μs , que corresponde ao tempo de voo na primeira região de extração do íon estável de massa 110 u. Analisando outro extremo da curva, quando z_f for igual a s_0 , temos que T_s é nulo e T_f é igual a 0,4626 μs , que corresponde ao tempo de voo na primeira região de extração do íon estável de massa 140 u.

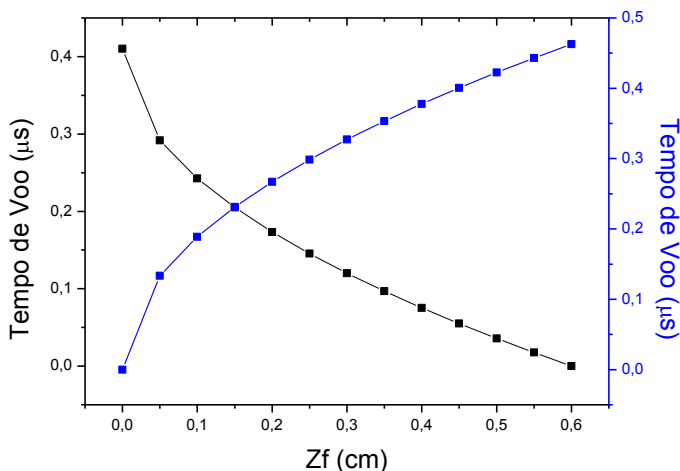


Figura 44: Curva em azul representa o tempo de voo entre a posição de formação do íon de massa 140 u e a posição de fragmentação (T_f) e a curva preta representa os tempos de voo entre a posição de fragmentação e a primeira grade de extração (T_s).

Para verificarmos se há coerência nos valores intermediários, podemos fazer a soma dos mesmos para cada valor de z_f para que possamos nos certificar que o valor da soma desses tempos se encontra no intervalo de $0,4001\mu\text{s}$ (tempo de voo total para o caso de $z_f=0$) e $0,4625\mu\text{s}$ (tempo de voo total para o caso de $z_f=s_0$). A figura 45 mostra o resultado obtido e podemos afirmar que os valores estão dentro do intervalo esperado, indicando assim, coerência dos valores obtidos.

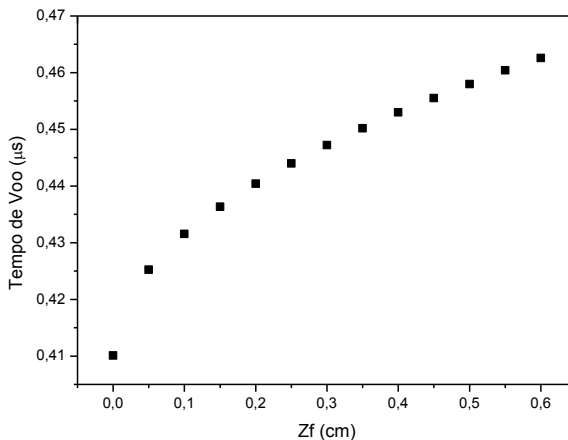


Figura 45: Tempo de voo total na primeira região de extração para o íon metaestável de massa 140 u.

Agora que já foi determinada a forma do pico metaestável, temos que analisar a contribuição dos íons estáveis para o pico analisado. Se tivéssemos um experimento em condições ideais, a forma do pico no espectro de massas de um íon estável seria similar aquela representada na figura 46. Porém, alguns fatores inerentes ao experimento causam alargamento do pico, por exemplo, o tempo de resposta da eletrônica utilizada, formação dos íons em posições diferentes, íons com velocidades iniciais diferentes e a formação de íons com velocidades em sentidos opostos. Os efeitos citados acima irão refletir em diferentes tempos de voo para íons com a mesma razão massa carga, o que pode ser modelado por uma distribuição gaussiana dada por:

$$n(T) = \frac{F}{w_2 \sqrt{\pi/2}} e^{\frac{-2*(T-T_m)^2}{w_2^2}} + c_2 \quad (\text{A14})$$

onde w_2 é a largura a meia altura., T_m é uma constante que centraliza o pico na posição correta, F está ligada a contagem de fragmentos e c_2 é uma constante inserida para que possamos tirar a linha base do espectro. As figuras 47 e 48 ilustram o que foi descrito acima.

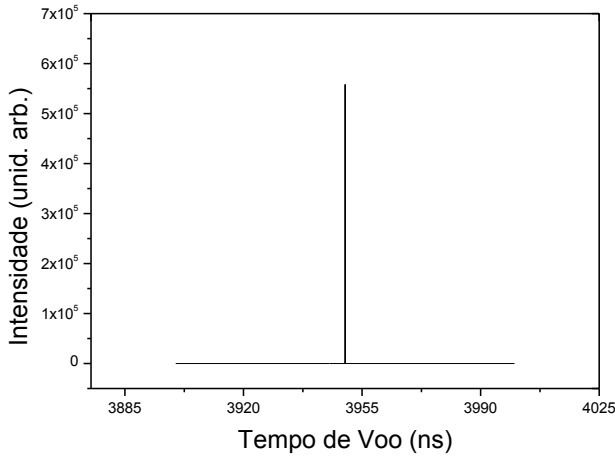


Figura 46: Forma do pico associado a um íon estável em um espectro de tempo de voo idealizado.

idealizada. Para retratarmos o caso real vamos considerar os mesmos fatores, já citados para o caso de íons estáveis. Desta maneira vamos representar a contribuição do pico metaestável, à direita do pico, pela Eq. A15, já o lado esquerdo é representado simplesmente por uma gaussiana:

$$n(T) = \frac{E}{w_1 \sqrt{\pi/2}} e^{\frac{-2*(T-T_m)^2}{w_1^2}} + \epsilon \frac{N_0}{\tau} \frac{1}{1 - \sqrt{\frac{m^+}{m}}} e^{\frac{-(T-T_m)}{\left(1 - \sqrt{\frac{m^+}{m}}\right)\tau}} + c \quad (\text{A15})$$

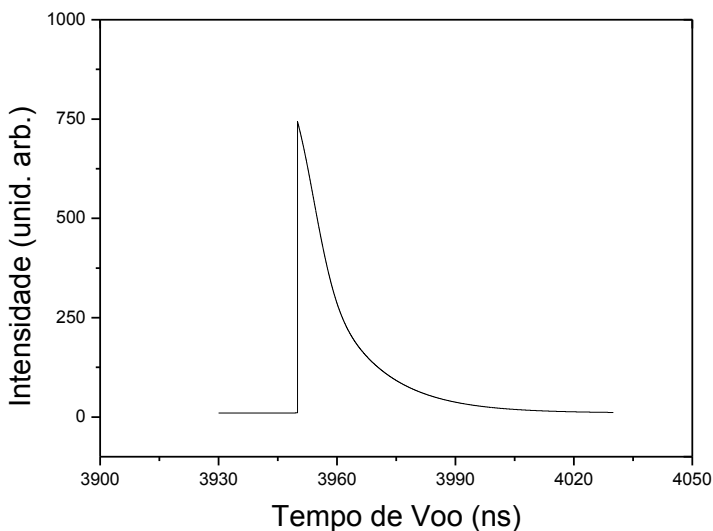


Figura 49: Espectro de tempo de voo de um íon metaestável no caso idealizado.

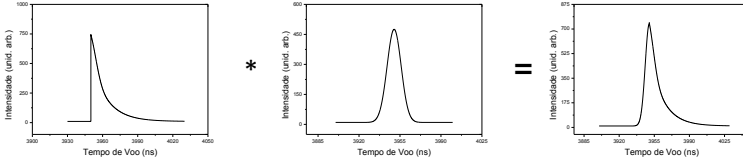


Figura 50: Forma de um pico associado a um íon metaestável em um espectro real.

Como primeira aproximação iremos representar a contribuição dos íons metaestáveis de maneira idealizada, pela equação A13. Desta maneira vamos atribuir todo erro no procedimento aos íons estáveis, ou seja, todo erro será representado pela largura à meia altura das gaussianas. Não vamos atrelar os parâmetros da gaussiana que irá representar o lado direito com que irá ajustar o lado esquerdo. Este procedimento nos permitirá investigar os diferentes fatores que afetam os dois lados do pico. Assim sendo, propomos as seguintes expressões para fazer a análise dos picos de íons metaestáveis presentes nos espectros medidos:

$$T < T_m, n(T) = \frac{F}{w_2 \sqrt{\pi/2}} e^{\frac{-2*(T-T_m)^2}{w_2^2}} + c_2 \quad (\text{A16})$$

$$\begin{aligned}
 T \geq T_m, n(T) = & \frac{E}{w_1 \sqrt{\pi/2}} e^{\frac{-2*(T-T_m)^2}{w_1^2}} \\
 & + \epsilon \frac{N_0}{\tau} \frac{1}{1 - \sqrt{\frac{m^+}{m}}} e^{\frac{-(T-T_m)}{\left(1 - \sqrt{\frac{m^+}{m}}\right)\tau}} + c
 \end{aligned}
 \tag{A17}$$

Fazendo uso destas equações para modelar os picos desejados iremos determinar os valores das seguintes constantes com seus respectivos erros:

- w_1 e w_2 , largura a meia altura de cada gaussiana, a comparação entre estes valores poderá ser feita para analisarmos se há e o que está interferindo em cada metade do pico, além de ser utilizada para separar o íon estável do metaestável;
- τ , tempo de vida média do íon precursor;
- F , E , ϵN_0 , que nos servirá de base para quantificar a relação entre os tipos diferentes de íons.

O parâmetro T_m é retirado diretamente do espectro, sendo a posição de máximo do pico, e a razão m^+/m pode ser inserida como uma constante, já que sabemos quais são os íons envolvidos no processo.